

SYNTHESEN UND SPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN
VON METHYLMERCURIO - ONIUM - KOMPLEXEN
UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

vorgelegt

von

WILFRED MORELL

aus

Creußen

1076 W 1 0 0

SYNTHESEN UND SPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN
VON METHYLMERCURIO - ONIUM - KOMPLEXEN
UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der
Friedrich - Alexander - Universität Erlangen / Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

WILFRED MORELL

aus

Creußen

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich - Alexander - Universität
Erlangen / Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 27. Februar 1976

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. H. REMMERT
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. D. BREITINGER
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. K. BRODERSEN

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1972 bis
Oktober 1975 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich -
Alexander - Universität Erlangen / Nürnberg angefertigt.

Herrn Professor Dr. D. BREITINGER

danke ich für die Themenstellung und für seine wertvollen
wissenschaftlichen Anregungen und Ratschläge.

Herrn Professor Dr. K. BRODERSEN

bin ich für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen
zu Dank verpflichtet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543124_0068

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Metallo - Komplexe	1
1.1.1. Definition	1
1.1.2. Voraussetzungen für die Bildung von Metallo - Komplexen	2
1.1.3. Eignung von Quecksilber als Metallo - Ligand	3
1.2. Kurzer Literaturüberblick über Metallo - Komplexe mit Quecksilber als Liganden	5
1.2.1. Koordinationspolymere Metallo - Komplexe	5
1.2.2. Einkernige Metallo - Komplexe	7
1.2.3. Stabilitätsbetrachtungen an Methylmercurio - - Komplexen	9
1.3. Problemstellung	11
1.3.1. Methylmercurio - onium - Komplexe	11
1.3.2. Quecksilbersubstituierte Methanverbindungen	12
2. ERGEBNISSE	13
2.1. Methylmercurio - halonium - und - pseudohalonium - Komplexe	13
2.1.1. Versuche zur Darstellung von Bismethylmercurio - jodonium - Komplexen	13
2.1.2. Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat	15
2.1.2.1. Darstellung und Eigenschaften	15
2.1.2.2. Schwingungsspektren	16
2.1.2.3. Kraftkonstanten	21

	Seite
2.1.2.4. Verhalten in Lösung	23
2.1.2.4.1. Elektrische Leitfähigkeit	23
2.1.2.4.2. RAMAN - spektrometrische Untersuchungen	24
2.1.2.4.5. Kernresonanzspektrometrische Untersuchungen	25
2.1.3. Diskussion	29
2.2. Methylquecksilber - chalkogen - Verbindungen	31
2.2.1. Darstellung und Eigenschaften	32
2.2.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen	33
2.2.2.1. Bismethylquecksilber - chalkogenide	33
2.2.2.2. Trismethylmercurio - chalkonium - Komplexe	39
2.2.2.3. Einfache Methylquecksilber - chalkogen - - Verbindungen	41
2.2.2.4. Kraftkonstanten	46
2.2.3. Kernresonanzspektrometrische Untersuchungen	54
2.3. Trismethylquecksilber - phosphan	60
2.3.1. Darstellung und Eigenschaften	60
2.3.2. Schwingungsspektren von Methylquecksilber- fluorid	60
2.3.3. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen an Trismethylquecksilber - phosphan	63
2.3.4. Kraftkonstanten	65
2.4. Tetrakisquecksilber - methan - Derivate	68
2.4.1. Ausgangssituation und Zielsetzung	68
2.4.2. Tetrakisquecksilber - methan - Verbindungen vom Typ $C(HgX)_4$ ($X = J, Br, Cl, CN, N_3, SCN,$ $SCH_3, S_{1,2}$)	71
2.4.2.1. Darstellung und Eigenschaften	71

	Seite
2.4.2.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen	71
2.4.2.2.1. Allgemeines	71
2.4.2.2.2. Tetrakis halogeno quecksilber - methan (Halogen = J, Br, Cl)	73
2.4.2.2.3. Tetrakis pseudohalogeno quecksilber - methan (Pseudohalogen = CN, N ₃ , SCN)	78
2.4.2.2.4. Tetrakis methylthio quecksilber - methan und die koordinationspolymere Verbindung μ - Dithio - tetrakis quecksilber - methan CHg_4S_2	83
2.4.3. Diskussion	87
3. EXPERIMENTELLES	90
3.1. Methylquecksilber - Verbindungen	90
3.1.1. Ausgangsverbindungen	90
3.1.2. Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat	93
3.1.3. Methylquecksilber - chalkogen - Verbindungen	93
3.1.3.1. Bismethylquecksilber - chalkogenide	93
3.1.3.2. Trismethylmercurio - chalkonium - Komplexe	94
3.1.3.3. Einfache Methylquecksilber - chalkogen - - Verbindungen	96
3.1.4. Analytik	97
3.1.5. Trismethylquecksilber - phosphan	98
3.2. Tetrakis methylquecksilber - methan - Derivate	99
3.2.1. Ausgangsverbindungen	99
3.2.2. Tetrakis quecksilber - methan - Verbindungen vom Typ $\text{C}(\text{HgX})_4$	100

		Seite
3.2.3.	Analytik	101
3.3.	Meßverfahren	102
4.	ZUSAMMENFASSUNG	105
5.	LITERATURVERZEICHNIS	109

1. EINLEITUNG

1.1. Metallo - Komplexe

1.1.1. Definition (1, 2)

In Acido - Komplexen des Typus $K_m^1 \left[K_n^2 A_p \right]$ ($p > n$) fungieren das Kation K^2 als Zentralatom und das Anion A als Ligand - in inversen Metallo - Komplexen $\left[A_p^1 K_m \right] A_q^2$ ($m > p$) dagegen liegt das Anion A^1 als zentrales Atom, das Metallkation K als Ligand vor.

Charakteristisches Kriterium für das Vorliegen von Komplexen, gleich welchen Typs, ist der erhebliche qualitative wie quantitative Unterschied der intrakomplexen Bindungskräfte zwischen Zentralatom und Liganden einerseits und extrakomplexer Wechselwirkung zwischen K^1 und $\left[K_n^3 A_p \right]$ bzw. A^2 und $\left[A_p^1 K_m \right]$ andererseits. Erreichen diese Bindungskräfte etwa vergleichbare Größenordnung, so kommt es zur Ausbildung von Mischkristallen; der Übergang vom typischen Komplex zum typischen Mischkristall ist naturgemäß fließend (1).

Während in Acido - Komplexen die anionischen Liganden meist über p - Orbitale und somit koordinativ einzählig an das Zentralatom gebunden werden können, erfolgt in den Metallo - Komplexen die Bindung von kationischen Liganden mit Teilbesetzung der Valenzschalen über Hybridorbitale, was Koordinationszahlen von mindestens zwei bedingt. Deshalb ist bei Metallo - Komplexen das Auftreten von rein binären, einkernigen Komplexeinheiten nicht möglich, sondern es sind folgende Bauprinzipien zu erwarten:

- a) der Metallo - Ligand knüpft Bindungen zu weiteren gleichartigen Zentralanionen unter Ausbildung koordinationspolymerer Metallo - Komplexe;

- b) der Metallo - Ligand lagert einen vom Zentralanion verschiedenen, anionischen, einzähligen Liganden an, was zur Ausbildung zweischaliger, einkerniger Metallo - Komplexe führt.

Die in dieser Arbeit dargestellten und untersuchten Verbindungen gehören nahezu ausschließlich dem zweiten Typ an.

1.1.2. Voraussetzungen für die Bildung von Metallo - Komplexen (1 - 4)

Anion A^1 und Kation K müssen eine Reihe von Voraussetzungen erfüllen, wenn es zur Bildung eines Komplexes $\left[\begin{smallmatrix} A^1 \\ p \quad m \end{smallmatrix} K \right]^{q-}$ kommen soll:

- a) Als Zentralatom A^1 können nur solche Anionen fungieren, die über geringe Energiedifferenzen der Elektronenzustände in der äußeren Schale verfügen und damit relativ leicht Elektronenanregung und Hybridisierung mehrerer Orbitale ermöglichen, was die Ausbildung hoher Bindungs - und Koordinationszahlen ermöglicht. Indizien für nahe Nachbarschaft besetzter und unbesetzter Orbitale sind: hohe Polarisierbarkeit, niedrige Ionisierungsenergie, daraus ableitbar niedrige effektive Kernladung oder hohe Abschirmkonstante, sowie niedrige Elektronenaffinität.
- b) Als Metallo - Liganden eignen sich Kationen mit niedrigen charakteristischen Koordinationszahlen, so daß die Forderung $m > p$ erfüllt wird. Diese Bedingung erfüllen Kationen mit geringer Ladung und abgeschlossenen Elektronenschalen der Konfiguration $(n - 1)d^{10}$ und $(n - 1)d^{10}ns^2$. Kennzeichnend für Kationen dieser Elektronenkonfiguration sind niedrige Werte der Anregungsenergien für die Übergänge $(n - 1)d^{10} \rightarrow (n - 1)d^9ns$ oder hohe Werte für $ns \rightarrow np$. Weiterhin tragen hohe Polarisierbarkeiten derartiger Ligandkationen dazu bei, die durch höhere Koordinationszahlen

hervorgerufene positive Formalladung des Zentralions abzu-
schwächen, besonders dann, wenn die Ladung auf in zweiter
Sphäre gebundene Liganden geringer Elektronegativität de-
lokalisiert werden kann. LIESER(3) fordert als Kriterium für
eine Komplexbildung in wäßrigem Medium einen Quotienten
 $(E_I - E_H) / E_H > 0,3$ (E_I = Ionisierungsenergie, E_H = Hydrations-
energie); bei kleineren Werten erfolgt Hydratation.

Vereinfachend kann, auf dem HSAB - Konzept von PEARSON (5, 6)
und dessen Vorläufern (7, 8) basierend gesagt werden:
In Metallo - Komplexen fungieren weiche Basen als Zentralatom
und weiche Säuren als Metallo - Liganden.

1.1.3. Eignung von Quecksilber als Metallo - Ligand (2)

Aufgrund der in 1.1.2. dargelegten Ausführungen ist die Anzahl
der möglichen Metallo - Liganden stark eingeschränkt. Als beson-
ders geeignet erwiesen sich bei bisherigen Untersuchungen die
Elemente Quecksilber (1, 2, 9, 11) und, wenn auch in weit gerin-
gerem Maße, Silber (12 und dort zitierte Literatur).

Es zeigte sich, daß Quecksilber in allen Metallo - Komplexen die
charakteristische Koordinationszahl zwei und eine effektive Koordi-
nationszahl bis zu sechs bevorzugt. ORGEL (13, 14) gibt anhand
eines Kristallfeldmodells eine plausible Erklärung: aufgrund der
geringen Anregungsenergie für den Übergang $(n - 1)d^{10} \rightarrow (n - 1)d^9 ns$
(für Hg: $n = 6$) wird eine Hybridisierung des $(n - 1)d_{z^2}$ - und
 ns - Orbitals unter Ausbildung zweier neuer Zustände ermöglicht.
In Abhängigkeit davon, welcher der beiden Zustände mit Elektronen
besetzt wird, entsteht entweder ein Bereich hoher Elektronendichte

in der xy - Ebene, so daß sich Anionen bevorzugt in der ($\uparrow$) z - Richtung gut nähern können, oder umgekehrt ein Bereich hoher Elektronendichte in der ($\uparrow$) z - Richtung, so daß Anionennäherung vorzugsweise in der xy - Ebene ermöglicht wird. Bei allen bisher bekannt gewordenen Beispielen ist jeweils die erste Möglichkeit verwirklicht.

Berücksichtigt man die Tatsache, daß die Bindung in Metallo - Komplexen als kovalent zu betrachten ist, so wird die positive Ladung am Ligandkation Quecksilber abgeschwächt (jetzt formal als Hg^+ zu betrachten), und die Kristallfeldbeschreibung ist nicht mehr ausreichend. NYHOLM (15) diskutiert, daß für formal einfach geladene Kationen der Gruppe II B die Ausbildung von sp^x - Hybrid - systemen ($x = 2,3$) möglich wird. Die Anregungsenergien $ns \rightarrow np$ für Zn^+ und Cd^+ liegen bei niedrigen Werten, so daß eine sp^2 - bzw. sp^3 - Hybridisierung bevorzugt wird, während beim Hg^+ , infolge der höheren Anregungsenergie das digonale sp - Hybridssystem begünstigt ist. Die Tendenz zur Ausbildung der niedrigen Koordinationszahl zwei läßt sich beim Quecksilber durch Verknüpfen mit einem Organyl - (bevorzugt: Methyl -)- rest noch verstärken. Aufgrund geringer Elektronegativitätsunterschiede zwischen Quecksilber und Kohlenstoff (16) ist für die organische Gruppe geringe Positivierung und damit geringe Neigung zur Anlagerung weiterer Acidoliganden am Quecksilberatom zu erwarten. Auf diese Weise lassen sich mit koordinativ einzähligen Organomercurio - Liganden zweischalige, einkernige Organomercurio - onium - Komplexe aufbauen.

1.2. Kurzer Literaturüberblick über Metallo - Komplexe mit Quecksilber als Liganden

1.2.1. Koordinationspolymere Metallo - Komplexe

Obwohl es schon seit längerer Zeit Anhaltspunkte für das Vorliegen von Mercurio - jodonium - Komplexen gibt (17, 18), gelang erst in jüngster Zeit an Verbindungen vom Typ $(\text{HgJ})\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{BF}_4$) bzw. $(\text{HgJ})_2 \text{MF}_6$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Sn}$) (19) der Nachweis, daß koordinationspolymere, gewinkelte $\frac{1}{\infty} [\text{HgJ}]^+$ - Ketten vorliegen (20, 21), d.h. das gleiche Bauprinzip wie bei den isosteren Gold (I) - halogeniden (22 und dort zitierte Literatur). Für die niederen Halogenide Brom und Chlor konnten bislang noch keine vergleichbaren Halonium - Komplexe hergestellt werden (23). Auf dem Gebiet der Pseudohalonium - Komplexe liegt dagegen wesentlich umfangreicheres Material vor. Das bereits in den Strukturen von AgCN (24) und $\text{Au}(\text{CN})$ (25) verwirklichte Bauprinzip linearer Metall - Cyanid - Ketten, findet sich wieder in den isosteren Quecksilbersalzen wie $(\text{HgCN})\text{X}$ ($\text{X} = \text{AsF}_6, \text{BF}_4, \text{NO}_3$) (19, 23, 26, 27) bzw. $(\text{HgCN})_2 \text{MF}_6$ ($\text{M} = \text{Ti, Sn}$) (19, 23); annähernd linear ist der Bau des Kations im gemischten Komplex $[\text{HgAg}(\text{CN})_2] \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (28). Polynucleare Spezies werden für $[\text{HgSCN}]_n^{n+}$ (30) in Lösung gefordert, während für $[\text{HgX}](\text{CH}_3\text{COO})$ ($\text{X} = \text{CN, SCN}$) (29) eine Formulierung als Metallo - Komplex nicht gesichert ist.

Bei den Chalkonium - Komplexen kann grundsätzlich zwischen zwei Strukturtypen unterschieden werden: Spezies mit dem gewellten Schichtkation $\frac{2}{\infty} [\text{ChHg}_{3/2}]^{2+}$ ($\text{Ch} = \text{O, S, Se, Te}$) und solche mit dem Kettenkation $\frac{1}{\infty} [\text{ChRHg}_{2/2}]^+$ ($\text{Ch} = \text{O, S; R} = \text{H, CH}_3$), deren Strukturmerkmal eine am Chalkogen gewinkelte Chalkogen - Quecksilber -

- Kette ist, die dritte Koordinationsstelle an Chalkogen ist hier durch R besetzt. Zum erstgenannten Typus finden sich detaillierte Untersuchungen bei KÖHLER (19), sowie bei BREITINGER (2) und WOLF (31). Äußerst informativ an Chalkonium - Komplexen dieses Typus ist die Tatsache, daß man an ihnen den Übergang vom idealen Metallo - Komplex, mit praktisch vernachlässigbarer extrakomplexer Wechselwirkung $K_m = A_q^2$, hin zum Mischkristall, d.h. zunehmender extrakomplexer Wechselwirkung mit einhergehender Schwächung der intrakomplexen Bindungsstärke $K_m = A_q^1$, studieren kann.

Untersucht man Komplexe der Zusammensetzung $[Ch_2Hg_3] X_2$ ($Ch = O, S, Se, Te$; $X = ClO_4, SbF_6, BF_4, \frac{1}{2} SO_4, \frac{1}{2} SeO_4, \frac{1}{2} CrO_4, \frac{1}{2} (MF_6)$, wobei $M = Ge, Sn, Ti, Zr, Nb$) (2, 19, 31 - 38), so stellt man fest, daß die komplexen Anionen eine geringe Koordinationstendenz aufweisen, also ein nahezu "idealer" Metallo - Komplex vorliegt. Bei Verbindungen des Typus $[Ch_2Hg_3] X_2$ ($Ch = S, Se$; $X = F, Cl, Br, J$) (2, 19, 31, 32, 39 - 42) wird aufgrund einer größeren Koordinationstendenz der extrakomplexeren Anionen X, eine Schwächung der Chalkogen - Quecksilber Bindung beobachtet, man bewegt sich also in Richtung Mischkristall.

Zum Typus mit Kettenkationen zählen Verbindungen wie $[Hg(OH)] X$ ($X = ClO_3, BrO_3, NO_3$) (43 - 46) sowie wahrscheinlich $[Hg(SCH_3)] X$ ($X = SbF_6, \frac{1}{2} TiF_6$) (47), deren Strukturen in enger Verwandtschaft zu den Mercurio - jodonium - Komplexen stehen.

Die Mercurio - ammonium - Verbindungen der allgemeinen Formel $\overset{n-1}{\infty} [NH_{4-(m+n)} R_m Hg_{n/2}]^+ X^-$ ($0 \leq m \leq 3$; $1 \leq n \leq 4$; $1 \leq m + n \leq 4$) sind die wohl am ausführlichsten untersuchten Metallo - Komplexe des Quecksilbers (2, 9, 10, 11, und dort zitierte Literatur); ihre Er-

forschung initiierte die Entwicklung einer vielfältigen Quecksilber-Stickstoff - Chemie (siehe v. a. 10).

Demgegenüber sind Literaturangaben über Metallo - Komplexe der Homologen des Stickstoffs spärlich. Die Formulierung der von PUFF et. al. (43 - 50) dargestellten Verbindungen Hg_3PnX_3 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb; X} = \text{Cl, Br}$) $\hat{=} \infty \left[\text{PnHg}_{4/2} \right] \text{HgX}_3$ und das von SIEBER (23) dargestellte $\infty \left[\text{PHg}_{4/2} \right] \text{BF}_4$ lassen zwar das Vorliegen von Metallo - Komplexen vermuten, jedoch fehlen schlüssige experimentelle Beweise.

1.2.2. Einkernige Metallo - Komplexe

Eine Übersicht über bislang bekannt gewordene Methylmercurio - onium - Komplexe bietet Tabelle 1.1.

Die Bismethylquecksilber - chalkogenide besitzen gewinkelten Bau (C_{2v} - Symmetrie des Schweratomgerüsts), die Tetrakismethylmercurio - pnictonium - Komplexe sind tetraedrisch gebaut (T_d - Symmetrie). Bei den Trismethylmercurio - chalkonium - Komplexen und bei den Trismethylquecksilber - pniktanen sind zwei Anordnungen möglich: planar (D_{3h}) oder pyramidal (C_{3v}). Beide Möglichkeiten sind verwirklicht; Trismethylmercurio - oxonium - Komplexe (59 - 65) sind planar gebaut, während die entsprechenden Verbindungen der höheren Homologen Schwefel und Selen sowie die Trismethylquecksilber - pniktane pyramidale Strukturen besitzen.

Neben der Vielfalt der Methylmercurio - Komplexe sei auf folgende einkernige Spezies hingewiesen:

CLARKE und WOODWARD (51) machen auf das Vorliegen von $[\text{JHg}_2]^{3+}$ - Ionen im System $\text{HgClO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HgJ}_2$ aufmerksam. GESKE (12) weist auf das Vorliegen koordinationsoligomerer Mercurio - jodonium - Komplexe

Tabelle 1.1: Methylmercurio - onium - Komplexe und
verwandte Verbindungen

Zentrum	Formel des Komplex - Kations bzw. - Moleküls	Literatur
CN	$[(CN)(HgCH_3)_2]^+$	(58)
O	$[O(HgCH_3)_3]^+$ $O(HgCH_3)_2$	(59 - 65) (59 - 61, 63, 64)
S	$[S(HgCH_3)_3]^+$ $[S(CH_3)_2(HgCH_3)]^+$ $S(HgCH_3)_2$ $S(CH_3)(HgCH_3)$	(60 - 63, 65, 67) (68, 69) (65 - 67) (70)
Se	$[Se(HgCH_3)_3]^+$ $[Se(CH_3)_2(HgCH_3)]^+$ $Se(HgCH_3)_2$	(67, 71) (67, 71, 72)
Te	$Te(HgCH_3)_2$	(67, 71)
N	$[NH_{4-(m+n)}(CH_3)_m(HgCH_3)_n]^+$ $N(HgCH_3)_3$	(2, 65, 73 - 77) (64)
P	$[P(HgCH_3)_4]^+$ $[PR_3(HgCH_3)]^+$ $P(HgCH_3)_3$	(78, 79) (69, 80 - 82)
As	$[As(HgCH_3)_4]^+$ $[As(CH_3)_3(HgCH_3)]^+$ $As(HgCH_3)_3$	(82, 83) (69, 82) (82, 83)
Sb	$[Sb(CH_3)_3(HgCH_3)]^+$	(82)

(Kettenfragmente) hin. PENNEMANN und JONES (105) folgern aus der hypsochromen Verschiebung der $C \equiv N$ - Valenzschwingung gegenüber $Hg(CN)_2$ das Vorliegen von $[Hg_2CN]^{3+}$ und $[Hg_3(CN)_2]^{4+}$ in wäßriger Lösung bei großen Hg^{2+}/CN^- - Verhältnissen. Von Interesse ist bei $O(HgCN)_2$ (52, 53) das Vorliegen der seltenen effektiven Koordinationszahl vier (Tetraeder) am Quecksilber, die charakteristische Koordinationszahl bleibt jedoch zwei wie bei allen einkernigen Komplexen.

Der Oxonium - Komplex $[O(HgCl)_3] Cl$ (54, 55, 56) und der in zweiter Sphäre inhomogene Komplex $[O(HgJ)_2(HgOH)] X$ ($X = ClO_4, BF_4$) (19, 57, 57a) sind, ebenso wie die entsprechenden Methylmercurio - Komplexe, planar oder zumindest nahezu planar gebaut.

1.2.7. Stabilitätsbetrachtungen an Methylmercurio - Komplexen

Bei der Betrachtung von Methylmercurio - onium - Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[A(HgCH_3)_m]^{(m-n)+} X^{(m-n)-}$ ($m \geq n$; n = Ladungszahl von A), zeigt sich, daß die Art von intrakomplexen Anionen A und extrakomplexen Anionen X^- eine entscheidende Rolle für die Stabilität des betreffenden Komplexes spielen. SCHWARZENBACH und SCHELLENBERG (84) untersuchen die Eigenschaften von PEARSON - Basen, die als Komplexpartner des Methylquecksilber - Kations in Frage kommen und gewinnen folgende Erkenntnisse:

- a) der Metallo - Komplex ist umso stabiler, je weicher das anionische Zentralion ist (Eine Abschätzung der Weichheit von CH_3Hg^+ (2) ergibt einen geschätzten Klopman - Parameter (93) von -3,7 eV und damit folgende Stellung in der Reihenfolge gebräuchlicher Metallo - Liganden: Ag^+ -2,8 eV; Tl^{3+} -3,37 eV;

$\text{CH}_3\text{Hg}^+ : -3,7 \text{ eV}; \text{Au}^+ : -4,35 \text{ eV}; \text{Hg}^{2+} : -4,64 \text{ eV}$)

- b) In Lösung stabile Komplexe $\left[\text{A}(\text{HgCH}_3)_m \right]^{(m-n)+} \text{X}^{(m-n)-}$ sind nur dann zu erwarten, wenn sich die Bildungskonstante von $\left[\text{A}(\text{HgCH}_3)_m \right]^{(m-n)+}$ einerseits und CH_3HgX bzw. CH_3HgL^+ (L = Lösungsmittel) andererseits genügend stark unterscheiden.
- c) Die Stabilität von Methylmercurio - onium - Komplexen sinkt mit steigender Zahl von Mercurio - Liganden (vgl. 65)
- d) Acido - Komplexe der Art $\left[\text{H}_3\text{CHgA}_x \right]^{(x \cdot n - 1)-}$ konnten nicht nachgewiesen werden; dieses steht im Einklang mit Untersuchungen von GOGGIN und WOODWARD (85) jedoch im Widerspruch zu Ergebnissen von BARBIERI et.al. (86 - 89) und anderen Autoren (90).

Nach dem in b) Gesagten, hängt die Stabilität des Metallo - Komplexes stark vom Charakter, d.h. der Koordinationstendenz von X, ab. Wie Untersuchungen des Dissoziationsverhaltens von CH_3HgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3^{(1/2)}, \text{SO}_4$) (68, 91, 92) in wäbrigem Medium zeigen, besitzen Halogenidionen (außer Fluorid) ein sehr starkes, komplexe Oxoanionen (auch Fluoroanionen) dagegen ein sehr geringes Koordinationsvermögen. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, daß Methylmercurio - oxonium, -sulfonium - und - ammonium - Komplexe (59, 60, 61, 65) durch Halogenide abgebaut werden.

1.3. Problemstellung

1.3.1. Methylmercurio - onium - Komplexe

Als Leitmotiv der Erforschung von Metallo - Komplexen wird im Arbeitskreis BREITINGER die Aufklärung des Schwingungsverhaltens der zentralen Metallo - Gruppierung $\left[\begin{smallmatrix} A \\ P \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} I \\ K_m \end{smallmatrix} \right]$ (mit K = Hg) angesehen. Einkernige Methylmercurio - onium - Komplexe bieten aufgrund ihrer Löslichkeit, im Unterschied zu den koordinationspolymeren Verbindungen, die Möglichkeit von Untersuchungen in Lösung, womit die Schwingungsspektren komplizierenden Festkörpereffekte eliminiert werden können.

Bisherige Arbeiten beschäftigen sich, wie aus dem in 1.2.2. Gesagten hervorgeht, ausschließlich mit Methylmercurio - Komplexen von Pniktiden und Chalkogeniden. Da koordinationspolymere Mercurio - halonium - Komplexe kürzlich bekannt wurden bzw. schon seit einiger Zeit bekannt sind und auch entsprechende einkernige Silberanaloga beschrieben sind, lag es nahe, den Versuch zu unternehmen Methylmercurio - halonium - bzw. - pseudohalonium - Komplexe zu synthetisieren. Auf dem Gebiet der Methylmercurio - chalkonium - Komplexe sollten begonnene (67) Untersuchungen fortgesetzt werden, ferner galt es im Bereich Methylquecksilber / Pniktogen eine Lücke zu schließen; von Stickstoff, Phosphor und Arsen sind Tetrakis - methylmercurio - Komplexe bekannt; die entsprechende Neutralverbindung Trismethylquecksilber - pniktid existiert jedoch nur von Stickstoff und Arsen. Als Problem stellt sich also die Synthese von Trismethylquecksilber - phosphan.

1.5.2. Quecksilbersubstituierte Methanverbindungen

Während die Erforschung von Metallo - Komplexen des Quecksilbers mit Stickstoff als Zentralatom auf breiter Basis erfolgte, ist auf dem Gebiet dazu isoelektronischer Kohlenstoffverbindungen vergleichsweise wenig publiziert. Zielverbindung muß naturgemäß das dem Tetrakismethylmercurio - ammonium - Kation isoelektronische Tetrakismethylquecksilber - methan sein.

Monomere, vierfach mercurierte Methanderivate sind vereinzelt in den letzten Jahren bekannt geworden: Tetrakisacetoxy - methan wird erstmals von MATTESON et.al. (94) beschrieben, GRDENIC et.al. (95) führten an dieser und der entsprechenden Trifluoracetoxyverbindung eine Röntgenstrukturuntersuchung durch. Ein kurzer Hinweis auf $C(HgJ)_4$ findet sich bei MATTESON (94).

Ziel war es nun, Synthesewege von $C(HgCH_3)_4$ zu erarbeiten oder zumindest, anknüpfend an die Erkenntnisse aus (94) und (95), zu Verbindungen mit der zentralen (CHg_4) - Gruppierung zu gelangen.

2. ERGEBNISSE

2.1. Methylmercurio - halonium - und - pseudohalonium - Komplexe

2.1.1. Versuche zur Darstellung von Bismethylmercurio - - jodonium - Komplexen

Die Versuche Methylmercurio - onium - Komplexe mit Halogen als Zentralatom zu erhalten, blieben ausnahmslos ohne Erfolg. Aufgrund des HSAB - Konzepts von PEARSON kommt als Zentralatom aus der Reihe der Halogene zunächst das weichste Element - Jod - in Betracht, um mit dem weichen Metallo - Liganden Methylquecksilber einen stabilen Onium - Komplex zu bilden.

Folgende Versuche wurden unternommen:

- a) Umsetzung von $\text{CH}_3\text{HgJ}/\text{AgY}$ ($\text{Y} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) (Molverhältnis 2:1) in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Methanol, i-Propanol, Äther, Benzol, DMSO); nach Abfiltrieren von AgJ und Einengen oder Abkühlen erhält man stets Substanzgemische $\text{CH}_3\text{HgJ}/\text{CH}_3\text{HgY}$ oder nur eine der beiden Komponenten.
- b) Schmelzversuche $2 \text{CH}_3\text{HgJ}/\text{AgNO}_3$ liefern hellgelbe, äußerst lichtempfindliche Produkte, die infolgedessen spektroskopisch nicht weiter untersucht werden konnten.
- c) Aus Lösungen von $\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$ in 30% - iger HBF_4 (bzw. H_2SiF_6) fällt bei Zugabe von KJ - Lösung sofort ein weißer Niederschlag aus, der als CH_3HgJ identifiziert wird.
- d) UV - spektrometrische Untersuchungen am System $\text{CH}_3\text{HgJ}/\text{CH}_3\text{HgClO}_4/$ /Methanol gehen von der Überlegung aus, daß der charge - transfer - Übergang $\text{J} - \text{Hg}$ beim Wechsel von CH_3HgJ zu $[\text{J}(\text{HgCH}_3)_2]^+$ eine hypsochrome Frequenzverschiebung erfahren sollte. Das

Maximum der Extinktion liegt für CH_3HgJ bei $228,4 \mu\text{m}$ und damit am Rande sowohl der Verwendbarkeit von Methanol als auch des verfügbaren Spektralphotometers (BECKMANN DK 2 A). Auftretende Banden werden teilweise nur als äußerst schwache Schulter eines starken Extinktionsanstieges am Bereichsende wahrgenommen, womit eine zuverlässige Aussage unmöglich wird.

- e) Hinweise auf das Vorliegen eines gemischten Komplexes der Art $[\text{H}_3\text{C} - \text{Hg} - \text{J} - \text{Ag}]^+$ fehlen völlig. Beim Eintragen von CH_3HgJ in hochkonzentrierte AgY - Lösungen ($\text{Y} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4$) (Wasser oder Methanol als Lösungsmittel) löst sich der zunächst sich bildende Niederschlag von AgJ schnell wieder auf. Engt man die Lösungen vorsichtig ein, so entstehen weiße Festkörper, die beim Behandeln mit Wasser sofort gelb werden (AgJ). Dieser Befund weist auf Argento - jodonium - Komplexe hin, was durch die Aufnahme von Schwingungsspektren bestätigt wird. Es spielen sich hier also gleiche Vorgänge ab wie im System HgJ_2/AgJ (12), d.h. CH_3HgJ fungiert als Jodidonor für das im großen Überschuß vorliegende Silberkation und es kommt zur Ausbildung von Argento - jodonium - Komplexen.

Schwingungsspektrometrisch wären in $[\text{J}(\text{HgCH}_3)_2]^+$ folgende Änderungen gegenüber CH_3HgJ zu erwarten:

Die Valenzschwingung $\nu_{\text{Hg} - \text{J}}$ tritt in CH_3HgJ bei 167 cm^{-1} auf; in $[\text{J}(\text{HgCH}_3)_2]^+$ müßten, C_{2v} -Symmetrie für die JHg_2 - Gruppierung vorausgesetzt, drei Schwingungsfrequenzen, alle RAMAN - aktiv, auftreten: $\nu_s(\text{JHg}_2)$ - gegenüber $\nu(\text{HgJ})$ in CH_3HgJ um etwa $20 - 50 \text{ cm}^{-1}$ bathochrom verschoben - , $\nu_{\text{as}}(\text{JHg}_2)$ - um etwa den gleichen Betrag hypsochrom verschoben - und $\delta(\text{JHg}_2)$ unterhalb von 100 cm^{-1} . Man beobachtet nun bei einem Teil der Versuche bei etwa

145 cm^{-1} eine schwache RAMAN - Linie, die auf $\nu_s(\text{JHg}_2)$ hinweisen könnte, es fehlen jedoch Anzeichen für das Auftreten von $\nu_{as}(\text{JHg}_2)$.

2.1.2. Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat

Da, wie vorstehend beschrieben, diverse Versuche zur Darstellung eines Bismethylmercurio - jodonium - Komplexes nicht zum Erfolg führten, wurden die Versuche auf Cyanid ausgedehnt. Hierbei konnte mit der Synthese von Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat erstmals ein "einkerniger", kationischer Cyanonium - Komplex mit einfacher Struktur präparativ in Substanz erhalten werden. In Lösung wurden Kationen, die eine CN - Brücke enthalten, bereits früher postuliert (26, 105); anionische Komplexe dieser Art sind in der Literatur dagegen schon mehrfach beschrieben (97 - 101).

2.1.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Isolierung von $(\text{CN})(\text{HgCH}_3)_2\text{NO}_3$ gelingt aus ätherischer Lösung bei der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{HgJ}/\text{AgNO}_3/\text{AgCN}$ im Molverhältnis 2/1/1. Die Anwendung anderer Anionen wie PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- führte überraschenderweise nicht zum Erfolg.

Der dargestellte Komplex ist bei $100^\circ\text{C}/0,1\text{ Torr}$ sublimierbar, was an sich ungewöhnlich ist. Ein folglich aufgenommenes Massenspektrum zeigte, außer diversen Fragmenten, nicht den erhofften "Kationenpeak", sondern überraschte mit dem Vorhandensein aller Methylquecksilberhalogenide (außer Fluorid). Aufgrund des Darstellungsverfahrens (Löslichkeit von AgJ) erscheint lediglich das Vorliegen von Methylquecksilberjodid zunächst einleuchtend,

es zeigte sich jedoch, daß in der Ausgangssubstanz Methyljodid die Halogene Brom und Chlor vorhanden sind.

2.1.2.2. Schwingungsspektren

Die aus Infrarot- und RAMAN - Spektren (Abb. 2.1.1. und 2.1.2.) ermittelten Wellenzahlen finden sich in Tabelle 2.1.1. Eine Aufnahme von IR - Spektren an mit KBr verpreßten Proben ist nicht möglich, da teilweise CN - Br - Austausch eintritt, somit eine Zerstörung des Cyanonium - Kations erfolgt und das Spektrum unnötig kompliziert wird.

Eine lineare Anordnung der schweren Atome im Molekül, analog Methylquecksilbercyanid (120 -122) folgt aus den beobachteten Schwingungsfrequenzen und zwar stützt sich diese Behauptung auf folgende Tatsachen:

- a) Die Bande bei 2207 cm^{-1} (RAMAN) ($\text{IR: } 2200\text{ cm}^{-1}$) ist der CN - Valenzschwingung (Rasse σ_g^+ unter Annahme von Pseudosymmetrie $D_{\infty h}$, Rasse σ^+ bei Symmetrie $C_{\infty v}$) zuzuordnen (103, 104). Die hypsochrome Verschiebung gegenüber den in CH_3HgCN gefundenen Werten (RAMAN: H_2O - Lösung: 2170 cm^{-1} , Schmelze: 2168 cm^{-1} (85, 120); eigene Messungen: Methanol - Lösung: 2159 cm^{-1} , kristallin: 2150 cm^{-1}) beweist deutlich die verbrückende Stellung der CN - Gruppe der Art $\text{M} - \text{CN} - \text{M}$ (106). Ähnlich hohe Werte für die CN - Valenzschwingung werden bei weiteren Verbindungen angetroffen, die eine derartige CN - Brücke besitzen. So findet man für das "einkernige" Kation $[(\text{CN})\text{Ag}_2]^+$ in Lösung 2123 cm^{-1} (RAMAN)(12). Bei Festkörpern, die lineare $\text{M}(\text{CN})$ - Kettenstruktur besitzen, wurden folgende

Werte bekannt: $(\text{HgCN})\text{NO}_3$: 2252 cm^{-1} (19, 27, 28); $(\text{HgCN})_2\text{MF}_6$
 $(\text{M} = \text{Ti, Sn})$: 2245 cm^{-1} (19); $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$: 2227 cm^{-1} (105);
 beim zu $(\text{HgCN})^+$ isoelektronischen AuCN : 2235 cm^{-1} (19) bzw.
 2239 cm^{-1} (106, 107). Für die Silberverbindungen AgCN ,
 $\text{AgCN} \cdot \text{AgNO}_3$, $\text{AgCN} \cdot \text{AgClO}_4$ findet man Werte zwischen 2123 cm^{-1}
 und 2169 cm^{-1} (12). Weitere Beispiele finden sich in (96 - 102,
 106, 108 - 110).

Das Vorliegen einer CN - Brücke der Art $\text{M} - \overset{\text{N}}{\underset{\text{C}}{\parallel}} - \text{M}$ müßte dem-
 gegenüber zu einer deutlichen Frequenzerniedrigung ($\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$)
 führen; Komplexe mit einem derartig gebundenen Cyanid konnten
 bislang jedoch nicht synthetisiert werden, doch ist ein Bei-
 spiel bekannt bei dem das C - Atom der Phenylisonitril - Gruppe
 als Brücke zwischen zwei Metallatomen fungiert, man findet:
 $\nu(\text{CN}) = 1785 \text{ cm}^{-1}$ (111).

Die hypsochrome Frequenzverschiebung des Cyanonium - Komplexes
 im Vergleich zum freien Cyanid kann folgendermaßen verstanden
 werden: die koaxiale Anlagerung der positiv geladenen Metallo -
 Liganden ist, rein elektrostatisch betrachtet, als ein die CN -
 Gruppe überlagerndes zylindrisches Störpotential anzusehen.
 Die daraus resultierende energetische Absenkung der Molekülorbi-
 tale bedeutet Bindungsverstärkung, die sich deutlich im Schwin-
 gungsspektrum niederschlägt.

b) Ein weiteres Argument für die lineare Formulierung von

$\text{C} - \text{Hg} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Hg} - \text{C}$ ist das beobachtete Fast - Alternativ -
 Verbot der Schwingungen im $\text{Hg} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Hg} -$ Bereich, womit
 eine Zuordnung der Schwingungsfrequenzen nach pseudo - $\text{D}_{\infty h}$
 gerechtfertigt ist. Die pseudo - ungerade Schwingung

$\nu_{as}(\text{Hg} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Hg})$ (Rasse σ_u^+) erscheint im Infrarot - Spektrum sehr intensiv bei 476 cm^{-1} , während sie im RAMAN - Effekt nicht auftritt. Umgekehrt ist die pseudo - gerade Deformationsschwingung $\delta_s(\text{Hg} - \overset{\uparrow}{\text{C}} \equiv \underset{\downarrow}{\text{N}} - \text{Hg})$ (Rasse π_g) im RAMAN - Effekt (330 cm^{-1}) stark ausgeprägt, während sie im Infrarot - Spektrum (328 cm^{-1}) weit schwächer erscheint.

Die Diskussion von Infrarot - und RAMAN - Spektrum gestaltet sich im niederfrequenten Bereich zunehmend schwieriger. Während im FIR - Spektrum die sehr intensive, breite Bande der Rotations - (Libration) oder Translationsschwingung des Nitrat - Anions bei 76 cm^{-1} (RAMAN 84 cm^{-1}) die Beobachtung von Kation - Schwingungen unmöglich macht, werden die im RAMAN - Effekt auftretenden Banden bei 145 cm^{-1} aufgrund der Bandenstruktur einer Deformationsschwingung (Rasse π_u) ($\delta_{as}(\overset{\uparrow}{\text{Hg}} - \underset{\downarrow}{\text{C}} \equiv \underset{\downarrow}{\text{N}} - \overset{\uparrow}{\text{Hg}}$) oder/und $\delta(\text{C} - \text{Hg} - \text{CN})$) sowie bei 111 cm^{-1} der pseudo - geraden Valenzschwingung $\nu_s(\leftarrow \text{Hg} - \text{CN} - \text{Hg} \rightarrow)$ (Rasse σ_g^+) zugeordnet.

Die Zuordnung der verbleibenden, hochfrequent liegenden inneren Schwingungen des Kations $[(\text{CN})(\text{HgCH}_3)_2]^+$ erfolgt im Vergleich mit Methylquecksilbercyanid und anderen Methylquecksilberverbindungen und ist relativ problemlos.

Die inneren Schwingungen des Anions Nitrat erscheinen bei den erwarteten Werten (105); auffällig ist das Auftreten der Kombinations - schwingungen ($\nu_1 + \nu_3$) und ($\nu_1 + \nu_4$) im Infrarot - Spektrum, sowie die Aufspaltung der ν_1 im RAMAN - Effekt, der Grund für letzteres könnte in Korrelationseffekten liegen.

Tabelle 2.1.1: Wellenzahlen und Zuordnung von Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat

IR	RAMAN	Zuordnung nach der Pseudosymmetrie $D_{\infty h}$ für das Kation
3010 s	3005 s	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2920 s	2922 s	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	2916 s	
2737 s		$\nu_1 + \nu_3(\text{NO}_2)$
2290 m	2267 m	$\nu(\text{C} \equiv \text{N}) (\sigma_g^+)$
1745 s		$\nu_1 + \nu_4(\text{NO}_2)$
	1622 ss	?
	1408 ss, br	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1370 sst, br	1345 ss, br	$\nu_3(\text{NO}_2) (e')$
1195 m	1187 m	$\delta_s(\text{CH}_3)$
	1042 st	$\nu_1(\text{NO}_2) (a_1')$
1035 ss	1037 st	
810 sst		$\nu_2(\text{NO}_2) (a_2'')$
785 sst	790 ss	$\rho(\text{CH}_3)$
700 s	706 s	$\nu_4(\text{NO}_2) (e')$
	652 ss	2×550
560 m	565 sst	$\nu_{s,as}(\text{Hg} - \text{CH}_3) (\sigma_g^+, \sigma_u^+)$
476 st		$\nu_{as}(\text{Hg} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Hg}) (\sigma_u^+)$
323 m	330 sst	$\delta_s(\text{Hg} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Hg}) (\pi_g)$
	145 s	$\delta_{as}(\text{Hg} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Hg}) (\pi_u)$ und $\delta(\text{C} - \text{Hg} - \text{CN}) (\pi_u)$
	111 m	$\nu_s(\text{Hg} - \text{CN} - \text{Hg}) (\sigma_g^+)$
76 sst, br	84 sst	$R', T' (\text{NO}_2)$
	46 st	
	35 m	Gitterschwingungen
	19 sst	

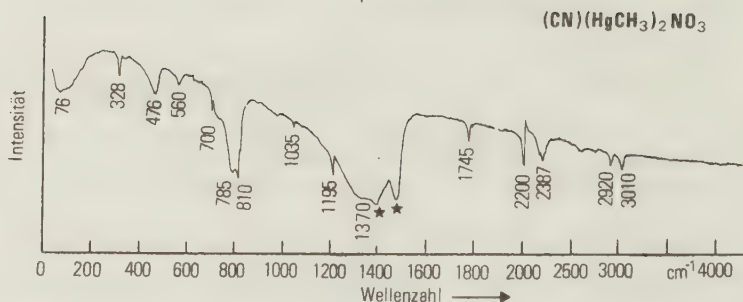


Abb.2.1.1: IR - Spektrum von Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat

(Meßgeräte: 50 - 300 cm^{-1} : POLYTEC - FIR 30;

300 - 4000 cm^{-1} : PERKIN - ELMER 621;

Probenpräparation: 50 - 600 cm^{-1} : Polyäthylen - Preßling;

600 - 2000 cm^{-1} : Nujol - Suspension

(★: Nujol - Banden)

2000 - 4000 cm^{-1} : Tripfen - Suspension)

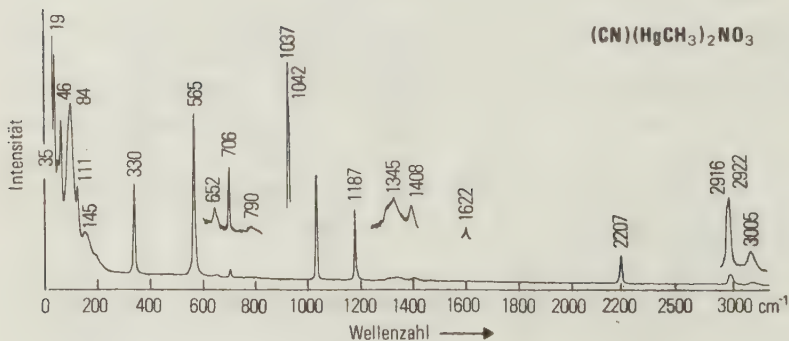


Abb.2.1.2: RAMAN - Spektrum von Bismethylmercurio - cyanonium -
nitrat

2.1.2.3. Kraftkonstanten

An dem idealisierten Hg - C - N - Hg - Viermassenmodell (d.h. die Massen C und N werden gleichgesetzt) werden in einer Näherung Valenzkraftkonstanten berechnet (112).

Ausgehend von den Frequenzgleichungen für die Valenzschwingungen:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = (2f_1 - 4f_{12}) \mu_X + (\mu_X + \mu_{Hg}) f_2$$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 = (2f_1 f_2 - 4f_{12}) \mu_X \mu_{Hg}$$

$$\lambda_3 = (\mu_{Hg} + \mu_X) f_2$$

$$\begin{aligned} (\text{wobei: } \mu_{Hg} = m_{Hg}^{-1}; \quad \mu_X = 2(m_C + m_N)^{-1} \quad ; \quad \lambda = 5,891 \cdot 10^{-7} \nu^2); \\ \nu_1 = 2207 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_2 = 111 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_3 = 476 \text{ cm}^{-1}) \end{aligned}$$

gelangt man zu folgenden Werten:

$$\text{Valenzkraftkonstante } C \equiv N: \quad f_1 = 16,92 \text{ Ncm}^{-1}$$

$$\text{Valenzkraftkonstante } Hg - CN: \quad f_2 = 1,63 \text{ Ncm}^{-1}$$

$$\text{Wechselwirkungskonstante } Hg - C \equiv N: \quad f_{12} = -0,46 \text{ Ncm}^{-1}$$

Aufgrund der Gleichsetzung von N und C ist die Valenzkraftkonstante als gemittelte Größe aus Hg - CN - und Hg - NC - Kraftkonstante anzusehen.

(Anmerkung: Ermittelt man die Valenzkraftkonstante Hg - CN an einem Dreimassenmodell, d.h. CN wird als ein Massenpunkt betrachtet, so erhält man: $f = 1,60 \text{ Ncm}^{-1}$.)

Die so ermittelten "vernünftigen" Werte der Kraftkonstanten sind eine weitere Bestätigung der unter 2.1.2.2. vorgenommenen Zuordnung der Schwingungsfrequenzen.

Vergleicht man nun die Valenzkraftkonstanten $f_{Hg - CN}$ im Bis-methylmercurio - cyanonium - nitrat mit der im Methylquecksilber-

cyanid ($f_{\text{Hg} - \text{CN}} = 2,16 \text{ Ncm}^{-1}(85)$; bzw. $2,1 \text{ Ncm}^{-1}(120)$; bzw. $2,05 \text{ Ncm}^{-1}$ (eigene Berechnung)), so findet man auch hier den für Metallo-Komplexierung üblichen Trend einer merklichen Abnahme der Werte beim Übergang von der Neutralverbindung zum entsprechenden Metallo - Komplex (vgl. auch 12, 82).

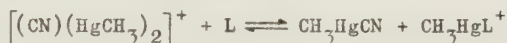
Betrachtet man ganz allgemein den Gang der Valenzkraftkonstanten $f_{\text{M} - \text{X}}$ ($\text{X} = \text{Halogen, Cyanid}$) im System Hg/X , so stellt man fest, daß für die neutralen Spezies der f - Wert am größten ist. Sowohl bei Abnahme des Hg/X - Verhältnisses, also beim Übergang zu anionischen Acido - Komplexen, als auch bei Zunahme des Hg/X - Verhältnisses, also beim Übergang zum kationischen Metallo - Komplex, sinken die f - Werte merklich ab (vgl. Tabelle 2.1.2.). Gleiches gilt für das Element Silber (12).

Tabelle 2.1.2: Valenzkraftkonstanten $f_{\text{Hg} - \text{X}}$ im System Hg/X ($\text{X} = \text{J, CN}$)

Spezies	$f_{\text{Hg} - \text{X}} / \text{Ncm}^{-1}$	Literatur
$[(\text{CN})(\text{HgCH}_3)_2]^+$	1,63	
CH_3HgCN	2,05	
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	2,74	(113)
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	1,85	(113)
$[\text{JHg}_2]^{3+}$	1,57	(51)
$[\text{HgJ}]^+$	1,65	(51)
HgJ_2	1,68	(51)
	1,84	(103)
$[\text{HgJ}_4]^{2-}$	1,06	(51)

2.1.2.4. Verhalten in Lösung

Als günstigstes Lösungsmittel erwies sich Methanol, wie auch bei einer Vielzahl anderer Methylmercurio - onium - Komplexe. Die interessierende Problemstellung ist: bleibt das komplexe Kation $[(\text{CN})(\text{HgCH}_3)_2]^+$ auch in Lösung erhalten? Anders formuliert: liegt das denkbare Dissoziationsgleichgewicht:



bevorzugt auf der linken oder der rechten Seite? Drei Methoden wurden zur Klärung herangezogen:

1. Messung der elektrischen Leitfähigkeit
2. RAMAN - Spektren
3. Protonenresonanzspektrum

2.1.2.4.1. Elektrische Leitfähigkeit

Vergleichende Leitfähigkeitsmessungen von Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat, Methylquecksilber - nitrat und Methylquecksilbercyanid erbrachten folgende molare Leitfähigkeiten:

$$\Lambda_{(\text{CN})(\text{HgCH}_3)_2\text{NO}_3} = 47,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{HgNO}_3} = 46,9 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{HgCN}} = 1,4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

(Die Messungen wurden an Lösungen der Konzentration $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ durchgeführt.)

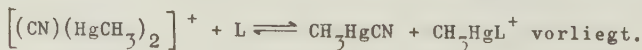
Da die gemessenen Werte für den Cyanonium - Komplex und für Methylquecksilber - nitrat praktisch gleiche Werte lieferte, liegt ein Zerfall des Komplexes nahe.

2.1.2.4.2. RAMAN - spektrometrische Untersuchungen

Bei der Aufnahme eines Lösungsspektrums in Methanol (Abb. 2. 1. 3) werden im interessierenden Bereich folgende RAMAN - Linien gefunden: 2213 s, 2170 s, 558 sst, 390 m, 330 m, 300 m.

Die im $C \equiv N$ - Valenzschwingungsbereich auftretende Linie bei 2213 cm^{-1} gehört zum Cyanoniumkomplex, 2170 cm^{-1} indiziert das Vorliegen von Methylquecksilbercyanid. Ein besonderes Argument für das Vorliegen von Bismethylmercurio - cyanonium - Kation und Methylquecksilbercyanid nebeneinander liefert das Spektrum im Bereich $300 - 400\text{ cm}^{-1}$. Bei 330 cm^{-1} tritt die Deformationsschwingung $\delta_{\text{H}_3\text{CHg} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{HgCH}_3}$ (Rasse π_g) auf; $390\text{ cm}^{-1} = \nu_{\text{CH}_3\text{Hg} - \text{CN}}$ beweist das Vorliegen von CH_3HgCN . Die bei 300 cm^{-1} auftretende RAMAN - Linie kann der Deformationsschwingung $\delta_{\text{Hg} - \text{C} - \text{N}}$ in CH_3HgCN zugeordnet werden, in gleichen Bereich treten aber auch Valenzschwingungen der Anordnung $\text{CH}_3\text{Hg} - \text{ONO}_2$ bzw. $\text{CH}_3\text{Hg} - \text{O} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ auf d.h. an das Methylquecksilberkation koordiniertes Nitrat oder Methanol. Messungen an Lösungen von Methylquecksilbernitrat und Methylquecksilbercyanid belegen die vorgenommene Zuordnung. Die bei 558 cm^{-1} beobachtete RAMAN - Linie entspricht der $\text{Hg} - \text{CH}_3$ - Valenzschwingung; an ihr sind die verschiedenen Spezies in Lösung nicht nachzuweisen, da die entsprechenden Werte für Cyanonium - Kation, und Cyanid nur wenige Wellenzahlen verschieden sind, und bei Aufnahme an Lösungen die Auflösung geringer als an kristallinen Proben ist.

Somit folgt aus den RAMAN - Spektren, daß in Lösung ein Gleichgewicht der Art:



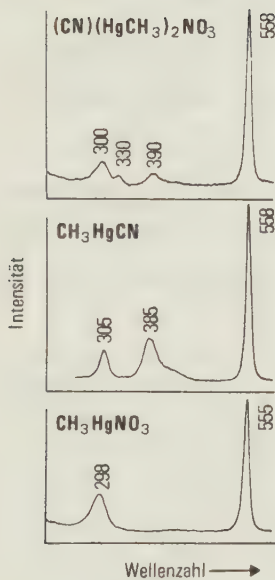


Abb. 2.1.5: RAMAN - Spektren von Bismethylmercuriocyanoanion - nitrat, Methylquecksilbercyanid und Methylquecksilberniträt (Ausschnitte), aufgenommen an methanolischen Lösungen.

2.1.2.4.3. Kernresonanzspektrometrische Untersuchungen

Zur Interpretation von ^1H - NMR - Spektren von Methylquecksilber - Verbindungen muß einleitend darauf hingewiesen werden, daß es drei magnetisch verschiedenartige Quecksilber - Nuklide (114, 115) gibt:

^{199}Hg mit der Kerndrehimpulsquantenzahl $1/2$ (natürliche Häufigkeit: 16,84 %),

^{201}Hg mit der Kerndrehimpulsquantenzahl $3/2$ und Kernquadrupolmoment (natürliche Häufigkeit: 13,22 %),

^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{200}Hg , ^{202}Hg , ^{204}Hg ohne Kernspin (natürliche Häufigkeit: 69,94 %)

(^{200}Hg steht im folgenden Text für alle Nuklide ohne Kernspin.)

Das für Methylquecksilber - Verbindungen typische ^1H - NMR - Spektrum besteht folglich aus einem zentralen Signal, zugehörig den CH_3 - Gruppen an Quecksilberatomen ohne Kernspin und zwei Satelliten, die durch $^{119}\text{Hg} - ^1\text{H}$ - Spin - Spin - Kopplung ($2nI + 1$) entstehen. $^{201}\text{Hg} - ^1\text{H}$ - Kopplung wurde bisher noch nicht beobachtet. Wegen der geringen Häufigkeit von ^{201}Hg wären nur schwache Quartetts, durch Quadrupol - Kopplung noch verbreitert, zu erwarten; sie dürften jedoch im Rauschen untergehen.

Das ^1H - NMR - Spektrum von Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat, aufgenommen an einer methanolischen Lösung, zeigt nun zwei gleichintensive Hauptsignale mit der chemischen Verschiebung $\tau = 8,95$ ppm bzw. $\tau = 9,30$ ppm und symmetrisch zu jedem dieser Signale je zwei Satelliten mit der Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Hg} - ^1\text{H})$ von 250,5 Hz bzw. 185,5 Hz, die Integration ergibt für beide Signalgruppen ein Verhältnis Hauptsignal/Satelliten = 5,1 : 1. Dies entspricht einem äquimolaren Vorliegen von " CH_3HgNO_3 " und CH_3HgCN . (Theoretischer Wert Hauptsignal/Satellit = 4,94 : 1), d.h. das NMR - Spektrum indiziert einen völligen Zerfall des Metallo - Komplexes, (116, 117).

Es muß hier jedoch darauf verwiesen werden, daß im Gleichgewicht $\left[(\text{CN})(\text{HgCH}_3)_2 \right]^+ + \text{L} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgCN} + \text{CH}_3\text{HgL}^+$ die Lebensdauer des Komplexes klein ist im Vergleich zur NMR - Zeitskala, dagegen kann seine Existenz im RAMAN - Spektrum nachgewiesen werden (vgl. 2.1.2.4.2).

Der Versuch, durch Abkühlen die Lebensdauer zu erhöhen um damit den Komplex nachzuweisen, blieb erfolglos. Es war lediglich eine geringfügige Signalverbreiterung sowie ein kleiner Anstieg der τ - Werte und $J_{\text{CH}_3\text{HgCN}}$ - Werte zu registrieren ($J_{\text{CH}_3\text{Hg}}$ + blieb konstant), bei -85°C setzte Kristallisation ein.

Übereinstimmend mit SIMPSON (116) wurde zwischen den beiden Bruchstücken CH_3HgCN und CH_3HgL^+ (CH_3HgNO_3 liegt im polaren Lösungsmittel als CH_3HgL^+ und NO_3^- vor; (vgl. 117, 118, 119)) ein Austausch $\text{CH}_3\text{HgCN} + \text{CH}_3\text{HgL}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgCN}^+ - \text{CH}_3\text{HgL}^+$ nachgewiesen werden. Nimmt man ein NMR - Spektrum des "Cyanonium - Komplexes" in D_2O auf ($\tau_{\text{CH}_3\text{HgCN}} = 9,27$ ppm, $^2J(^{199}\text{Hg} - ^1\text{H}) = 189,5$ Hz; $\tau_{\text{CH}_3\text{HgOD}_2^+} = 8,95$ ppm, $^2J(^{199}\text{Hg} - ^1\text{H}) = 255$ Hz) und erhöht allmählich die Temperatur, so beobachtet man folgenden reversiblen Vorgang: Linienverbreiterung und Annäherung der beiden Hauptsignale - die Satelliten verschwinden allmählich - bis schließlich, bei $+74^\circ\text{C}$ (Koaleszenztemperatur) beide Signale nicht mehr zu unterscheiden sind und bei weiterer Temperaturerhöhung nurmehr ein Signal verbleibt (Tab. 2.1.3; Abb. 2.1.4.), der Liganden - Austausch ist nunmehr so schnell, daß mittels der NMR - Spektroskopie keine zwei getrennten Spezies nachweisbar sind, sondern nur ein gemitteltes Signal entsteht.

Tabelle 2.1.3: NMR - Daten einer $(\text{CN})(\text{HgCH}_3)_2\text{NO}_3$ / D_2O - Lösung bei verschiedenen Temperaturen

Temp./ $^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{CH}_3\text{HgCN}}$ /ppm	$\tau_{\text{CH}_3\text{HgOD}_2^+}$ /ppm	$J_{\text{CH}_3\text{HgCN}}$ /Hz	$J_{\text{CH}_3\text{HgOD}_2^+}$ /Hz
+ 21,5	9,27	8,95	189,5	255
+ 40	9,27	8,93	189	255,5
+ 60	9,26	8,94	189	254,5
+ 74	9,20 - 9,00 (Plateau)			
+ 78	9,10			

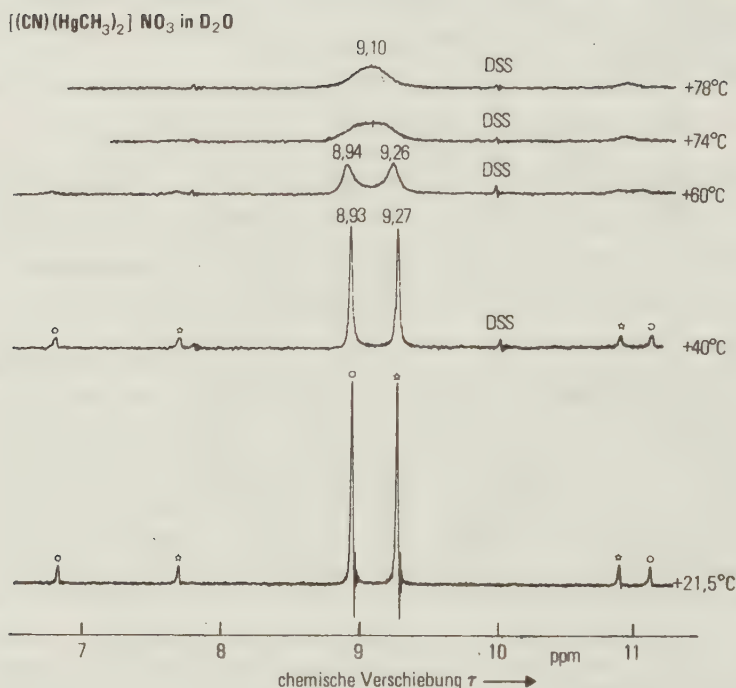


Abb. 2.1.4: ^1H - NMR - Spektrum von Bismethylmercurio - cyanonium -
- nitrat in wäßriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß in Lösung das Bis-
methylmercurio - cyanonium - Kation einen im Vergleich zur NMR- Zeit-
skala äußerst kurzlebigen Komplex darstellt (Nachweis im RAMAN -
- Spektrum), dessen entstehende Bruchstücke miteinander einen NMR -
- spektroskopisch nachweisbaren Ligandenaustausch vollziehen.

2.1.3. Diskussion

Die Frage, weshalb einerseits die Synthese eines Bismethyl - cyanonium - Komplexes erfolgreich verlief, ein entsprechender Jodonium - Komplex jedoch nicht synthetisiert werden konnte, andererseits beide Komplextypen bei koordinationspolymeren Mercurio - Komplexen bekannt sind, bleibt offen.

Betrachtet man die Weichheit von Jodid und Cyanid anhand der KLOPMAN - Parameter (93) ($J^- = -8,31$ eV; $CN^- = -8,78$ eV), so muß Jodid sogar als weicher eingestuft werden, eine Metallo - Komplexierung durch Methylquecksilber sollte also unter diesem Gesichtspunkt eher möglich sein. Wird ein Metallo - Komplex in Lösung dargestellt, stehen sich nach LIESER (3) die Metallo - Komplexierung einerseits und die Solvatisierung des Metallo - Liganden konkurrierend gegenüber. Bei Synthese der koordinationspolymeren Mercurio - jodonium - Komplexe wird durch die Wahl eines harten Lösungsmittels die Wechselwirkung mit dem weichen Hg^{2+} äußerst gering, so daß die Ausbildung des Jodonium - Komplexes derart erzwungen wird (vgl.19). Verläßt man die weicheren organischen Lösungsmittel und versucht einen einkernigen monomeren Jodonium - Komplex aus $O(HgCH_3)_2/HBF_4/J^-$ zu gewinnen, so gelingt auch hier lediglich die Isolierung von Methylquecksilberjodid. Vergleicht man die Präparationsbedingungen für koordinationspolymere Mercurio - jodonium - und Mercurio - cyanonium - Komplexe, so erkennt man, daß letztere bereits aus wesentlich weicheren Lösungsmitteln erhalten werden können (19).

Eine bisher nicht bekannte Tatsache soll in diesem Rahmen jedoch kurz angesprochen werden: spielt nicht auch eine im Komplex stattfindende Zentral - Anion - Metallo - Ligand - Wechselwirkung eine

entscheidende Rolle? Aus Untersuchungen an Acido - Komplexen ist bekannt, daß anionische Liganden die Komplexstabilität aufgrund der Wechselwirkung mit der Elektronenhülle des Zentralkations bestimmt. Die spektrochemische Reihe (123) gibt ein qualitatives Maß für die d - Elektronenaufspaltung, mit der anhand der Kristallfeldtheorie eine Vielzahl von Komplexeigenschaften beschrieben werden. Zwar besitzt Quecksilber primär ein gefülltes $5d$ - Niveau, unter 1.1.2. wurde jedoch bereits ausgeführt, daß ein $5d^{10} \longrightarrow 5d^9 6s^1$ - Übergang begünstigt ist; demzufolge ist also anzunehmen, daß das zentrale Nichtmetallatom die "(n - 1)d - ns - hybridisierten" Elektronen zu einer Aufspaltung veranlaßt. Die stärkere Wechselwirkung des Cyanids im Vergleich zu Jodid mag mit ein Anlaß sein, daß HSAB - Betrachtungen alleine nicht die gewünschte Erklärung bringen. Letztere Überlegungen erfahren eine Bestätigung durch folgende experimentelle Daten:

- a) In der Reihe der Valenzkraftkonstanten $f_{\text{Hg-X}}$ ($X = \text{F, Cl, Br, J, CN}$) der Methylquecksilberhalogenide liegt der Wert für $f_{\text{Hg-CN}}$ etwa bei dem Wert für $f_{\text{Hg-Cl}}$ und ist damit deutlich größer als $f_{\text{Hg-J}}$.
- b) Analoges gilt für die Werte $f_{\text{Hg-X}}$ der Anionen HgX_4^{2-} (vgl. 2.1.2.3.).
- c) Die Stabilitätskonstante für CH_3HgX ($X = \text{Cl, Br, J}$) steigt vom Chlorid über Bromid zum Jodid an, die für CH_3HgCN ist jedoch fast um den Faktor 2 größer als von CH_3HgJ (vgl. 84).
- d) Analoges gilt für die Anionen HgX_4^{2-} ($X = \text{Cl, Br, J, CN}$).
- e) Die Werte der $^{199}\text{Hg} - ^1\text{H}$ - Kopplungskonstanten (117) sinken von Methylquecksilberchlorid zu Methylquecksilberjodid ab (CH_3HgCl : 215,2 Hz; CH_3HgBr : 212,0 Hz; CH_3HgJ : 200,08 Hz). Verbunden damit ist eine Abnahme des s - Anteils und damit eine

Zunahme des kovalenten Bindungsanteils. Für Methylquecksilbercyanid wird 185 Hz gefunden, d.h. der Kovalenzanteil der Bindung ist noch deutlich größer als bei Methylquecksilberjodid.

Zusammenfassend kann daraus gefolgert werden, daß sich Cyanid anhand des HSAB - Prinzips nicht zwanglos mit den übrigen Halogenidionen vergleichen läßt, d.h. bei der Bildung von Verbindungen mit Cyanid als Baustein muß im Vergleich zu den Halogenidionen die andersartige elektronische Struktur berücksichtigt werden.

2.2. Methylquecksilber - chalkogen - Verbindungen

Anhand des stöchiometrischen Verhältnisses Chalkogen/Quecksilber teilt man in folgende drei Verbindungstypen ein:

1. Bismethylquecksilber - chalkogenide , Verbindungen mit der zentralen Baugruppe ChHg_2 .
2. Trismethylmercurio - chalkonium - Komplexe , Verbindungen mit der zentralen Baugruppe ChHg_3 .
3. Einfache Methylquecksilber - chalkogen - Verbindungen mit der zentralen Baugruppe ChHg .

Untersuchenswert ist zum einen ein Vergleich der Eigenschaften von Verbindungsreihen mit gleicher Chalkogen - Quecksilber - Gruppe bei Variationen des Chalkogens, zum anderen eine Betrachtung von Verbindungen mit gleichem Chalkogen als Zentralatom und sich ändernder zentralen Baugruppe.

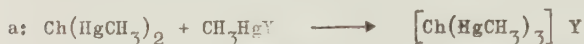
2.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung von Bismethylquecksilber - chalkogeniden erfolgt nach der schematischen Reaktionsgleichung:



(Ch = Chalkogen; R = H, Na; X = Cl, Br, J)

Zur Darstellung der Onium - Komplexe, von denen der Telluronium - Komplex nicht synthetisiert werden konnte, eignen sich folgende Reaktionsschemata:



(Y = Anion mit geringer Koordinationstendenz z.B. NO_3^- ; ClO_4^- ; PF_6^- ; BF_4^-)

Während man zur Darstellung der Chalkogenide ein polares Lösungsmittel (z.B. Methanol) einsetzt, wird die Synthese der Onium - Komplexe vorzugsweise in weniger polaren Lösungsmittel (z.B. Äther) durchgeführt. Da bei steigender Methylquecksilber - Substitution die Nucleophilie am Chalkogen erniedrigt wird, ist es erforderlich die Konkurrenz des Lösungsmittels auszuschalten.

Kompliziert und z.T. noch ungeklärt sind die Verhältnisse bei Ch = Sauerstoff. Als Ergebnis mehrerer Untersuchungen (124 - 128) darf man das Vorliegen von Hydrolysegleichgewichten:



annehmen.

Setzt man an Stelle der Chalkogenwasserstoffe ChH_2 die Methylverbindungen CH_3ChH bzw. $\text{Ch}(\text{CH}_3)_2$, so gelangt man zu der dritten Klasse, zu Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ch}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)$ bzw.

$[\text{Ch}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]^+$, jedoch nicht zu Verbindungen des Typs
 $[\text{Ch}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)_2]^+$ (siehe jedoch 180).

Alle Methylquecksilberverbindungen sind übelriechende, weiße, kristalline (Ausnahme: $\text{CH}_3\text{SHgCH}_3$ ist bei Raumtemperatur flüssig), z.T. sublimierbare, in organischen Solventien mäßig lösliche Substanzen. Mit steigender Ordnungszahl des Chalkogens sinkt die Stabilität der Verbindungen merklich ab, besonders augenfällig ist die starke Zunahme der Lichtempfindlichkeit; aus diesen Gründen sind Tellurverbindungen bisher nur wenig untersucht worden.

2.2.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

2.2.2.1. Bismethylquecksilber - chalkogenide

Die Schwingungen der Bismethylquecksilber - chalkogenide lassen sich am besten unter der Annahme von C_{2v} - Symmetrie für das $\text{Ch}(\text{HgC})_2$ - Gerüst im Molekül $\text{Ch}(\text{HgCH}_3)_2$ diskutieren.

Die Normalschwingungen klassifizieren sich nach den irreduziblen Darstellungen unter C_{2v} wie folgt (112, 129):

ChHg_2 : $\Gamma = 2a_1 + b_2$

$\nu_s \text{ChHg}_2(a_1); \nu_{as} \text{ChHg}_2(b_2); \delta \text{ChHg}_2(a_1)$

$\text{Ch}(\text{HgC})_2$: $\Gamma = 4a_1 + a_2 + b_1 + 3b_2$

$\nu \text{Hg} - \text{C} (a_1; b_2); \delta \text{Ch} - \text{Hg} - \text{C} (a_1, a_2, b_1, b_2)$

$\text{Ch}(\text{HgCH}_3)_2$: $\Gamma = 9a_1 + 5a_2 + 5b_1 + 8b_2$

$\nu_s \text{CH}_3(a_1, b_2); \nu_{as} \text{CH}_3(a_1, a_2, b_1, b_2)$

$\delta_s \text{CH}_3(a_1, b_2); \delta_{as} \text{CH}_3(a_1, a_2, b_1, b_2)$

$\rho \text{CH}_3(a_1, a_2, b_1, b_2); \tau \text{Hg} - \text{CH}_3(a_2, b_1)$

Auswahlregel: a_1, b_1, b_2 : IR - und RAMAN - aktiv

a_2 : RAMAN - aktiv

Tabelle 2.2.1. gibt für die Bismethylquecksilber - chalkogenide gefundene Wellenzahlen und die vorgenommene Zuordnung wieder. Eine systematische Diskussion der Schwingungsspektren beschäftigt sich mit folgenden Punkten:

- Einflüsse des Chalkogens auf Schwingungen der Methylquecksilbergruppe.
- Zusammenhänge der CHg_2 - Gruppen - Frequenzen.

Wie aus Tabelle 2.2.1. und Abbildungen 2.2.1. und 2.2.2. ersichtlich ist, folgen die Schwingungen der Methylquecksilbergruppe ($\nu\text{Hg}-\text{C}$; ρCH_3 ; $\delta_s\text{CH}_3$) einem systematischen Gang: in dem Maße, wie die Elektronegativitäten der Elemente vom Sauerstoff hin zum Tellur abnehmen (Elektronegativitätswerte nach PAULING (150): O: 3,5; S: 2,5; Se: 2,4; Te: 2,1) tritt eine bathochrome Verschiebung der genannten Schwingungen ein. Analoge Betrachtungen führen bei den Methylqueck-

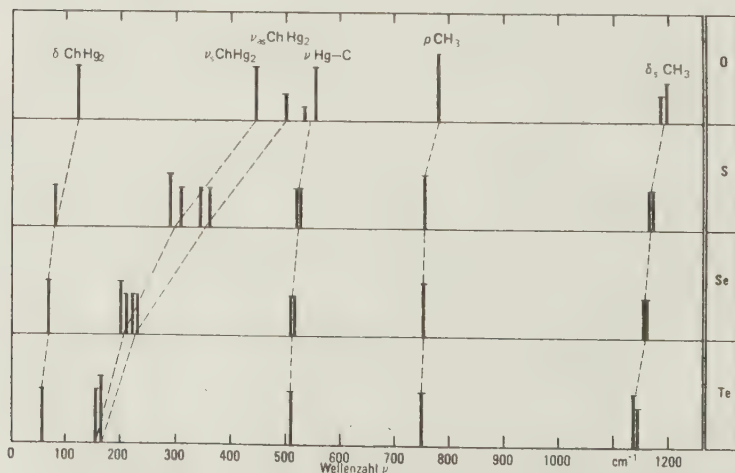


Abb.2.2.1: Die spektrale Reihe der Bismethylquecksilberchalkogenide (Strichdiagramm)

Tab. 2.1: Wellenzahlen und Zuordnung von Bismethylquecksilber -
- chalcogeniden

$\text{C}(\text{HgCH}_3)_2$		$\text{C}(\text{HgCH}_3)_2$		$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_2$		$\text{Te}(\text{HgCH}_3)_2$		Zuordnung
IR (+)	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	
1195 m	1191 m	1168 m	1174,5 m	1157 ss	1162 m	1143 m	1169 m	$\delta_{\text{CH}_3}(\text{a}_1, \text{b}_2)$
1184 s	1173 m	1165 m	1169 m	1155 m		1177 st		
780 sst	775 ss	755 sst	765 ss	755 st		749 st		$\rho\text{CH}_3(\text{a}_1, \text{a}_2, \text{b}_1, \text{b}_2)$
555 st	552 sst	522 m	529 st	516 m	522 m	510 st	518 m	$\nu_{\text{Hg-C}}(\text{a}_1, \text{b}_2)$
537 s	540 st	518 m	526 m, sh	512 m				
500 s	485 ss	362 m	364 s	270 m	231 s	165 st		$\nu_{\text{as}}\text{CHHg}_2(\text{b}_2)$
		346 m	345 ss	225 m				
445 st	420 st	312 m		210 m	201 st	156 st, sh		$\nu_{\text{s}}\text{CHHg}_2(\text{a}_1)$
		292 st	292 sst	198 st				
223 sst	147 m	170 st	138 m	122 m	134 ss	122 st		$\delta\text{CH-Hg-C}(\text{a}_1, \text{a}_2, \text{b}_1, \text{b}_2)$
		126 s				95 st		
						57 st		$\delta\text{CHHg}_2(\text{a}_1)$
	113 st	81 m	77 st	67 st	67 st, sh			
			68 st	58 st				

(+) Werte nach: (64)

zu Tabelle 2.2.1:

Weitere beobachtete Wellenzahlen:

$\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$: ν_{CH_3} : 2892 ss; 2923 ss; 2980 s (IR)
2897 s ; 2924 ss; 2982 ss (RAMAN)

Gitterschwingungen: 48m, sh; 32,5 st; 24 sst (RAMAN)

$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_2$: ν_{CH_3} : 2892 ss; 2920 ss; 2980 s (IR)
2904 s ; 2939 ss; 2995 s (RAMAN)

Gitterschwingungen: 38m, sh; 27 sst (RAMAN)

$\text{Te}(\text{HgCH}_3)_2$: ν_{CH_3} : 2888 s ; 2986 s (IR)

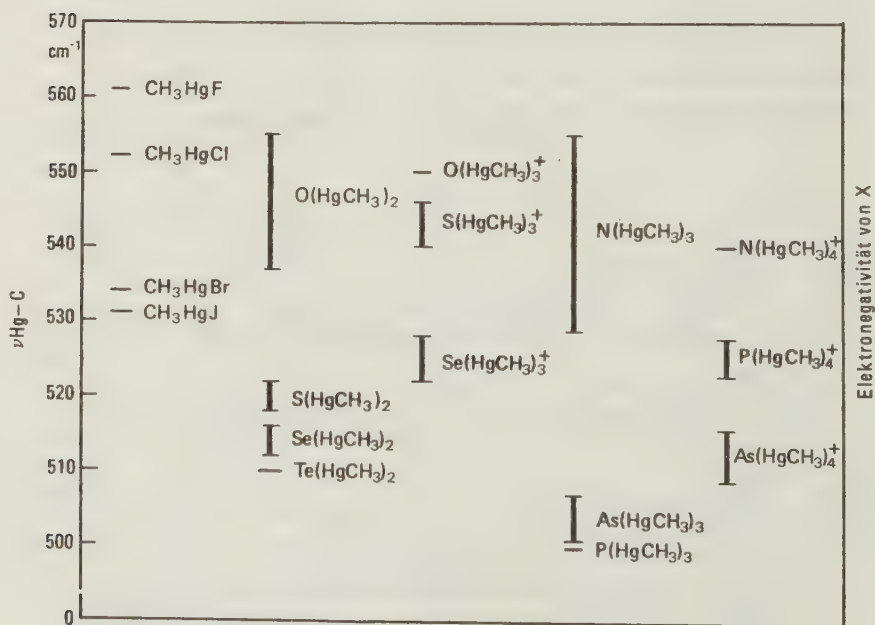


Abb.2.2.2: Abhängigkeit der Valenzschwingungen $\nu_{\text{Hg}-\text{C}}$ von der Elektronegativität des Liganden X.

silberhalogeniden (62, 63, 85, 131, 132) und in der Reihe der Tetrakismethylmercurio - pniktonium - Kationen (65, 78, 82) zu gleichen Ergebnissen (vgl. Abb. 2.2.2.).

Der Argumentation von CRAIG et al. (181) folgend, bewirkt die Erhöhung der Elektronegativität des an Quecksilber gebundenen Substituenten eine Kontraktion der Orbitale am Quecksilber. Die daraus resultierende Erhöhung des Überlappungsintegrals äußert sich im Schwingungsspektrum in einer hypsochromen Frequenzverschiebung der Hg - C - Valenzschwingung.

Ist die Zuordnung der Schwingungen der Methylquecksilbergruppe problemlos (gewisse Ausnahme: Bismethylquecksilber - oxid (62 - 64)), so brachte erst die schwingungsspektrometrische Untersuchung von Bismethylquecksilber - selenid und eine damit verbundene kritische Überprüfung der Spektren der homologen Verbindungen Klärung im Bereich der CHg_2 - Schwingungen, in dem die Zuordnung der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung korrigiert werden konnte:

Entgegen früher getroffenen Zuordnungen (65) liegt $\nu_{\text{as}} \text{CHg}_2$ bei höheren Wellenzahlen als $\nu_{\text{s}} \text{CHg}_2$, da erfahrungsgemäß die intensivere RAMAN - Linie der symmetrischen Valenzschwingung zuzuordnen ist. ($\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$: ν_{s} 420 st; ν_{as} 485 ss; $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$: ν_{s} 292 sst; ν_{as} 345 ss, 365 s; $\text{Se}(\text{HgCH}_3)_2$: ν_{s} 201 st; ν_{as} 231 s; für $\text{Te}(\text{HgCH}_3)_2$ fehlen aufgrund der Zersetzung im Laser - Strahl gesicherte Vergleichsdaten.)

In Lösungs - RAMAN - Spektren liegen alle Frequenzen deutlich hypsochrom gegenüber Festkörperspektren verschoben. Im Bereich der CHg_2 - Valenzschwingungen findet man die symmetrische Valenz-

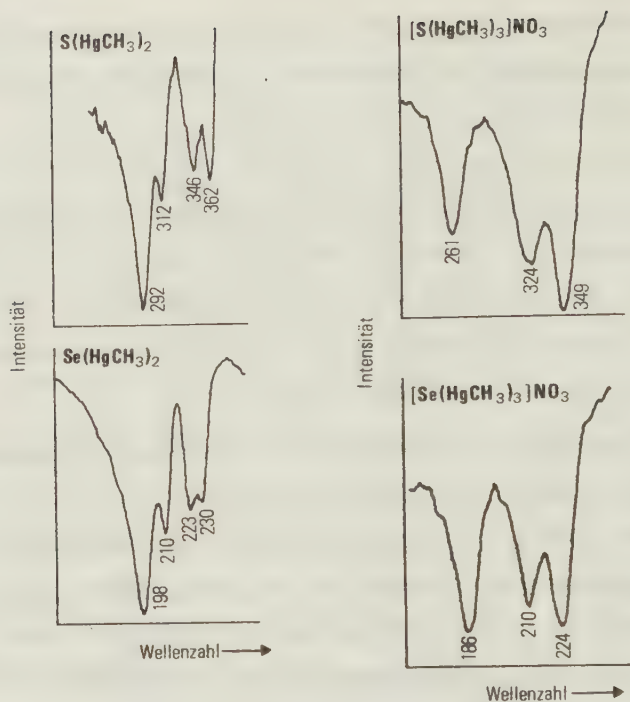


Abb. 2.2.3: Frequenzaufspaltungen der Ch - Hg - Valenzschwingungen bei Bismethylquecksilber - chalkogeniden und Trismethyl - mercurio - chalkonium - Kationen (Ch = S, Se)

schwingung für Sulfid bei 335 cm^{-1} (pol) und für Selenid bei 227 cm^{-1} (pol), während die asymmetrische Schwingung nicht beobachtet werden konnte.

Aufgrund dieser Befunde - trotz "nichtidealen" Infrarotspektrums (ν_s ist etwas intensiver als ν_{as} - es liegen also keine ideal-inversen Intensitätsverhältnisse IR - RAMAN vor) - wird die oben angegebene Zuordnung vorgenommen, in Übereinstimmung mit den spektrometrischen Ergebnissen bei einer Vielzahl weiterer gewinkelter

XY_2 - Moleküle (103). Eine weitere Stützung ergibt sich aus Schwingungsspektren von $[(HgSR)_n]^{n+}$ (47). Für $(HgSCH_3)_2TiF_6$ werden aus RAMAN - Spektren folgende Werte gefunden: $\nu_s = 263 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as} = 325 \text{ cm}^{-1}$; d.h. die Wellenzahlen dieser kettenförmigen, polymeren Verbindungen sind, wie erwartet, im Vergleich zu den Werten bei Bismethylquecksilber - sulfid bathochrom verschoben.

Charakteristisch für die Schwingungsspektren von festen, kristallinen Proben ist das Auftreten von Frequenzaufspaltungen - besonders gut beobachtbar bei ν_{as} - und ν_s - $CHHg_2$ ($CH = S, Se$) im IR - Spektrum (vgl. Abb. 2.2.3) - was seinen Grund in Korrelationskopplung hat.

Das völlig gleichartige Aufspaltungsmuster für $S(HgCH_3)_2$ und $Se(HgCH_3)_2$ legt die begründete Vermutung nahe, daß beide Verbindungen isotyp zueinander sind. Bei den Tetrakismethylmercurio - pniktium - Komplexen $[Pn(HgCH_3)_4] PF_6$ ($Pn = N, P, As$) ist eine solche Isotypiebeziehung röntgenographisch nachgewiesen (82).

2.2.2.2. Trimethylmercurio - chalkonium - Komplexe

Bei den Trimethylmercurio - chalkonium - Kationen sind - idealisiert - zwei Punktgruppe zu diskutieren:

- a) Pyramidale Anordnung der schweren Atome (Ch, HgC), d.h. C_{3v} - Symmetrie - verwirklicht bei $[S(HgCH_3)_3]^+$ und $[Se(HgCH_3)_3]^+$.
- b) Trigonal - planare Anordnung, d.h. D_{3h} - Symmetrie - realisiert bei $[O(HgCH_3)_3]^+$.

Die Normalschwingungen klassifizieren sich nach den irreduziblen Darstellungen unter C_{3v} wie folgt (112, 129):

$$\text{ChHg}_3 : \Gamma = 2a_1 + 2e$$

$$\nu_s \text{ ChHg}_3(a_1); \nu_{as} \text{ ChHg}_3(e); \delta_s \text{ ChHg}_3(a_1); \\ \delta_{as} \text{ ChHg}_3(e).$$

$$\text{Ch(HgC)}_3 : \Gamma = 4a_1 + a_2 + 5e$$

$$\nu \text{ Hg} - \text{C}(a_1, e); \delta \text{ Y} - \text{Hg} - \text{C}(a_1, a_2, 2e).$$

$$\text{Ch(HgCH}_3)_3 : \Gamma = 9a_1 + 5a_2 + 14e$$

$$\nu_s \text{ CH}_3(a_1, e); \nu_{as} \text{ CH}_3(a_1, a_2, 2e); \\ \delta_s \text{ CH}_3(a_1, e); \delta_{as} \text{ CH}_3(a_1, a_2, 2e); \\ \rho \text{ CH}_3(a_1, a_2, e); \tau \text{ Hg} - \text{CH}_3(a_2, e).$$

Auswahlregel: a_1, e : IR - und RAMAN - aktiv

a_2 : inaktiv

Beobachtete Wellenzahlen und getroffene Zuordnungen sind Tab. 2.2.2. zu entnehmen.

Charakteristikum der Schwingungsspektren von kristallinen Tris-methylmercurio-sulfonium- und selenonium - Komplexen ist, analog zu den Bismethylquecksilber - chalkogeniden, das Auftreten von Frequenzaufspaltungen, (Abb. 2.2.3) bedingt durch Lagesymmetrieeffekte; die Aufspaltungen verschwinden erwartungsgemäß bei der Aufnahme von Lösungsspektren.

Die Zuordnung der Schwingungen der Methylquecksilbergruppen ist auch hier problemlos; die vergleichende Diskussion der Spektren der homologen, bislang bekannten Trismethylmercurio - chalkonium - Komplexe (die Tellurverbindung konnte nicht synthetisiert werden) zeigt das von den Bismethylquecksilber - chalkogeniden bekannte Verhalten: bathochrome Verschiebung der Frequenzen mit abnehmender Elektronegativität des Zentralatoms (Abb. 2.2.2). Die Frequenzwerte der Onium - Komplexe liegen durchweg, bedingt durch die positive Ladung, hypsochrom gegenüber den Werten der entsprechenden Neu-

tralverbindung verschoben.

Im Bereich der Valenzschwingungen der CHHg_3 - Gruppierung zeigt die Massenabhängigkeit der symmetrischen Valenzschwingung für den Sulfonium - und Selenonium - Komplex, daß in diesen Fällen, im Gegensatz zum Oxonium - Komplex (D_{3h}), C_{3v} - Symmetrie vorliegt. Die Intensitätsverhältnisse im RAMAN - Festkörperspektrum (Sulfonium: 259; 261 st - 325; 349 m; Selenonium: 188 st - 210,5; 222,5 m) (im IR - Spektrum sind die Intensitäten etwa gleich) sind Stütze für die in Tabelle 2.2.2. getroffene Zuordnung; das RAMAN - Lösungsspektrum des Selenonium - Komplexes ergibt endgültige Klarheit (Lösung: $\nu_s = 199 \text{ cm}^{-1}$ (p), $\nu_{as} = 211$ (dp)). Folglich liegt die symmetrische Valenzschwingung bei niedrigeren Wellenzahlen als die asymmetrische

Analoge Verhältnisse findet man auch bei den koordinationspolymeren Trimercurio - dichalkonium - Komplexen (19); auch dort liegen, in den meisten Fällen, die Wellenzahlen für die asymmetrische Schwingung bei höheren Werten als die symmetrische.

2.2.2.3. Einfache Methylquecksilber - chalkogen - Verbindungen

Um die Basis der Methylquecksilber - chalkogen - Verbindungen zu erweitern und zu systematisieren, wird die schwingungsspektrometrische Diskussion auf einfache Verbindungen mit der Gruppierung CHHg ausgedehnt. Es war geplant die Kationen $[\text{S}(\text{HgCH}_3)_3]^+$, $[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)_2]^+$ und $[\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]^+$, sowie die Neutralverbindungen $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ und $\text{S}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)$ zu vergleichen, um Einflüsse des Substitutionsgrades und der Ladung auf das Schwingungsspektrum zu diskutieren.

Tabelle 1.2.2: Wellenzahlen und Zuordnung von Trismethyl -
mercurip - chalkonium - Verbindungen

$[O(HgCH_3)_3]^+(+)$		$[S(HgCH_3)_3]^+$		$[Se(HgCH_3)_3]^+$		Zuordnung
IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	
1194 s		1172 s	1180 st	1159 st	1170 m	$\delta_s CH_3(a_1, e)$
1184 s		1163 s	1174 st, sh	1156 st	1161 s, sh	
807 st		773 sst	785 ss	770 sst		$\rho CH_3(a_1, a_2, 2e)$ $\nu Hg-C(a_1, e)$
	563 s(a ₁)	540 m	545 sst	528 st, sh	540 st	
548 m(e')	549 m(e')	530 m	536 st	522 st	537 st	
598 st(e')		349 sst	349 m	224 st	222,5 m	$\nu_{as} CHHg_3(e)$
		324 st	325 m	210 st	210,5 m	
140 ss(a ₁)	142 st(a ₁)	261 st	261 st	186 st	188 st	$\nu_s CHHg_3(a_1)$
140 ss			259 st			$\delta CH-Hg-C$ (a ₁ , a ₂ , 2e)
(a ₁ , a ₂ ', e', e'')	142 st		127 st		118 m	
			110 st		112 m	
204 m($\gamma OHg_3(a_2, '')$)			69 sst		108 m	$\delta CHHg_3(a_1, e)$
90 st(e')	90 s(e')		57 sst		64 st, sh	
			46 s, sh		60 sst	
					55 sst	

(+): Werte aus (62, 64); (*): Werte von W.Beitelschmidt (65).

zu Tabelle 2.2.2:

Weitere beobachtete Wellenzahlen:

$S(HgCH_3)_3NO_3$: ν_{CH_3} : 2907 s,sh; 2923 s,sh; 2992 ss; 3000 ss (RAMAN)

Gitterschwingungen: 34 s,sh; 26 sst; 13,5 sst; 7 sst (RAMAN)

$Se(HgCH_3)_3NO_3$: ν_{CH_3} : 2901 m; 2903 m,sh; 3000 m (IR)

2908 s; 2923 s (RAMAN)

Gitterschwingungen: 28 sst; 17 sst; 12 sst; 10 sst (RAMAN)

Schwingungen des Anions Nitrat (Punktgruppe D_{3h}) in $Se(HgCH_3)_3NO_3$:

$\nu_1(a_1')$: 1031 m (IR); 1036 m (RAMAN)

$\nu_2(a_2'')$: 818 m; 813 m (IR)

$\nu_3(e')$: 1301 sst; 1375 sst (IR)

$\nu_4(e')$: 720 m,sh (IR)

$\nu_1 + \nu_3$: 2302 s (IR)

$\nu_1 + \nu_4$: 1731 s (IR)

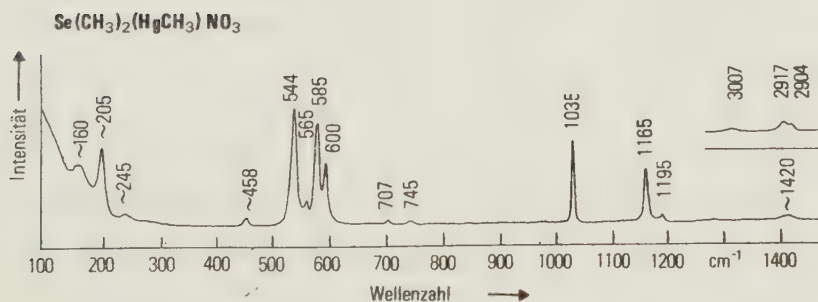


Abb.2.2.4: RAMAN - Spektrum von Methylmercurio - dimethyl - selenonium - nitrat

Tabelle 2.2.3: Wellenzahlen und Zuordnung für Methylmercurio -
dimethyl - selenonium - nitrat

IR	RAMAN	Zuordnung
3005 s	3007 ss	$\nu_{as} CH_3$
2920 m	2917 s	$\nu_s CH_3$
	2904 s	
2395 s		$\nu_1 + \nu_3 NO_3$
1763 m		$\nu_1 + \nu_4 NO_3$
	1420 ss	$\delta_{as} CH_3$
1380 sst		$\nu_3 NO_3 (e')$
1181 m	1195 ss	$\delta_s CH_3$
	1165 m	
1037 s	1035 st	$\nu_1 NO_3 (a_1')$
960 ss		ρCH_3
900 ss		
822 st		$\nu_2 NO_3 (a_2'')$
797 st	745 ss	ρCH_3
710 ss	707 ss	$\nu_4 NO_3 (e')$
	600 m	νSeC_2
578 m	585 st	
	565 s	
534 m	544 sst	$\nu Hg-C$
444 s	458 s	$\delta SeC_2 + \nu Hg - Se$
	245 ss	δSeC_2
	205 m	$\nu Hg-Se$
	160 s	$\delta Hg-Se-C$

Die Versuche $\left[\text{S}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)_2 \right]^+ \text{Y}^- (\text{Y} = \text{Anion})$ zu synthetisieren scheiterten jedoch, wie bereits unter 2.2.1. erwähnt; man erhielt stets $\text{S}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)$.

Die Schwingungsspektren des $\left[\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3) \right]^+$ - Kations und von $\text{CH}_3\text{SHgCH}_3$ sind in der Literatur ausführlich beschrieben (68, 69, 70) (eigene Experimente brachten Übereinstimmung), die Wellenzahlen und Zuordnung von $\text{Se}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3) \text{NO}_3$ sind in Tabelle 2.2.3. wiedergegeben (RAMAN - Spektrum siehe Abb. 2.2.4). Die Zuordnung erfolgte in Anlehnung an $\left[\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3) \right]^+$ (68, 69), an Werte für $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ (103, 139) sowie im Vergleich mit Bismethylquecksilber - selenid und Trismethylmercurio - selenonium - nitrat. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die symmetrische und asymmetrische SeC_2 - Valenzschwingungen in $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ durch Methylmercurierung nahezu keine Veränderung erfahren (RAMAN - Daten: Komplex: $\nu_s = 585$;

$\nu_{as} = 600$; $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$: $\nu_s = 588$; $\nu_{as} = 602$); bei den analogen Schwefelverbindungen ist die Situation entsprechend. Ein vollständiger, systematischer spektroskopischer Vergleich im eingangs genannten Sinne ist zwar noch nicht möglich, grundlegende Tendenzen sind jedoch bereits erkennbar (vgl. Tab. 2.2.4). Die Wellenzahlen der Schwingungen der Methylquecksilbergruppe zeigen folgenden Verlauf: Die Frequenzen der Kationen liegen durchweg bei höheren Werten als die der Neutramoleküle (vgl. Tab. 2.2.4). Diesem Verhalten überlagert sich offensichtlich eine Abnahme der Schwingungsfrequenzen bei Erhöhung der Substitution mit Quecksilber. Die Wellenzahlen der Chalkogen - Quecksilber - Schwingungen differieren ziemlich stark (z.B. $\text{CH}_3\text{SCHgCH}_3$: 333 cm^{-1} ; $(\text{CH}_3)_2\text{SHgCH}_3^+$: 302 cm^{-1}) und sind deutlich abhängig von der formalen Ladung am zentralen Chalkogen, sowie von der Art des Substituenten (Masse, induktiver Effekt) am Chalkogen.

Tab. 2.2.4: Wellenzahlen der Methylquecksilbergruppe und von
Ch - Hg - Schwingungen in Methylquecksilber - chalkogen -
- Verbindungen (IR - Daten).

	$\nu \text{ Hg-C/cm}^{-1}$	$\rho \text{ CH}_3/\text{cm}^{-1}$	$\delta_s \text{ CH}_3/\text{cm}^{-1}$	$\nu \text{ Hg-CH/cm}^{-1}$
$\text{S}(\text{HgCH}_3)_3^+$	546	785	1168-	261
	540		-1175	324; 349
$\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$	527	755	1165-	292; 312
	523		-1168	346; 362
$\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)^+$	553	790		302
$\text{S}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)$	534	765	1177	333
$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_3^+$	528	770	1156-	186
	512		-1159	210; 224
$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_2$	516	753	1155-	198; 210
	512		-1157	223; 230
$\text{Se}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)^+$	534	797	1181	205 ^x

x = RAMAN - Wert

Spektroskopische Untersuchungen an Verbindungen mit der linearen
Baugruppe S - Hg - S (133 - 137) zeigen vergleichbare Befunde.

2.2.2.4. Kraftkonstanten

Um ein Maß für die Bindungsverhältnisse der Quecksilber - Chalko-
gen - Bindung zu erhalten, werden Valenzkraftkonstanten und Hg - Ch -
- Hg - Bindungswinkel in 1. Näherung berechnet.

Zur angewendeten Valenzkraftfeldnäherung werden die Frequenzen
 $\nu_s \text{ CHg}_n$ und $\nu_{as} \text{ CHg}_n$ ($n = 2$ bzw. 3) herangezogen. Unter alleiniger
Berücksichtigung der Matrixelemente F_{11} und G_{11} (für ν_s) und F_{33}

und G_{33} (für ν_{as}) resultieren für die Punktgruppe C_{2v} folgende Frequenzgleichungen (103):

$$\begin{aligned}\lambda_s &= (f + f') \left[\mu_{Ch}(1 + \cos \alpha) + \mu_{Hg} \right] \\ \lambda_{as} &= (f - f') \left[\mu_{Ch}(1 - \cos \alpha) + \mu_{Hg} \right]\end{aligned}$$

Setzt man: $f' = a \cdot f$ ($0 \leq a \leq 1$)

$$\lambda = 5,891 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2$$

$$\mu_i = m_i^{-1}$$

so erhält man:

$$\begin{aligned}f &= \frac{5,891 \cdot 10^{-7}}{2} \cdot \frac{m_{Ch} \cdot m_{Hg}}{m_{Ch} + m_{Hg}} \cdot \left[\frac{\nu_s^2}{1+a} + \frac{\nu_{as}^2}{1-a} \right] \\ \cos \alpha &= \frac{5,891 \cdot 10^{-7}}{2f} \cdot m_{Ch} \cdot \left[\frac{\nu_s^2}{1+a} - \frac{\nu_{as}^2}{1-a} \right]\end{aligned}$$

Einsetzen der entsprechenden Frequenzwerte und Durchrechnung führt zu den in Tabelle 2.2.5. wiedergegebenen Werten (a liegt erfahrungsgemäß zwischen 0,05 und 0,10; demzufolge wurden jeweils zwei Werte für f und α berechnet; der erstgenannte bezieht sich auf $a = 0,05$). Eingesetzt werden IR - Festkörperwerte; bei Frequenzaufspaltung wird gemittelt. Zur Berechnung der Kraftkonstanten der Trismethylmercurio - onium - Komplexe (Punktgruppe C_{3v} für Ch = S, Se; D_{3h} für Ch = O) geht man von folgenden Frequenzgleichungen aus (103):

Punktgruppe C_{3v} :

$$\begin{aligned}\lambda_s &= (f + 2f') \left[(1 + 2\cos \alpha) \mu_{Ch} + \mu_{Hg} \right] \\ \lambda_{as} &= (f - f') \left[(1 - \cos \alpha) \mu_{Ch} + \mu_{Hg} \right]\end{aligned}$$

Die mathematische Umformung, mit den gleichen Bedingungen wie unter C_{2v} angewendet führt zu:

Tab. 2.2.5: Kraftkonstanten und Bindungswinkel der Bismethylquecksilber - chalcogenide

	$\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$	$\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$	$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_2$	$\text{Te}(\text{HgCH}_3)_2$
ν_s / cm^{-1}	445	302	204	156
$\nu_{as} / \text{cm}^{-1}$	500	354	227	165
f / Ncm^{-1}	1,97-2,00	1,78-1,81	1,57-1,59	1,19-1,20
f' / Ncm^{-1}	0,10-0,20	0,09-0,18	0,08-0,16	0,06-0,12
$\alpha / ^\circ$	100-103	104-107	102-106	100-105
(α / rad)	(1,75-1,80)	(1,82-1,87)	(1,79-1,85)	(1,74-1,83)

$$f = \frac{5,891 \cdot 10^{-7}}{3} \cdot \frac{m_{\text{Ch}} \cdot m_{\text{Hg}}}{m_{\text{Ch}} + m_{\text{Hg}}} \cdot \left[\frac{\nu_s^2}{1 + 2a} + \frac{2\nu_{as}^2}{1 - a} \right]$$

$$\cos \alpha = \frac{5,891 \cdot 10^{-7}}{3f} \cdot m_{\text{X}} \cdot \left[\frac{\nu_s^2}{1 + 2a} - \frac{\nu_{as}^2}{1 - a} \right]$$

Punktgruppe D_{3h} :

$$\lambda_s = (f + 2f') \mu_{\text{Hg}}$$

$$\lambda_{as} = (f - f') \cdot ((3/2)\mu_{\text{Ch}} + \mu_{\text{Hg}})$$

mathematische Umformung liefert:

$$f = \frac{5,891 \cdot 10^{-7}}{3} \cdot m_{\text{Hg}} \cdot \left[\frac{2\nu_{as}^2}{\frac{3m_{\text{Hg}}}{2m_{\text{Ch}}} + 1} + \nu_s^2 \right]$$

$$f' = \frac{5,891 \cdot 10^{-7}}{3} \cdot m_{\text{Hg}} \cdot \left[\nu_s^2 - \frac{\nu_{as}^2}{\frac{3m_{\text{Hg}}}{2m_{\text{Ch}}} + 1} \right]$$

In Tabelle 2.2.6. sind die berechneten Werte wiedergegeben.

Tab. 2.2.6: Kraftkonstanten und Bindungswinkel der Trismethylmercurio -
- chalconium - Kationen

	$0(\text{HgCH}_3)_3^+$	$\text{S}(\text{HgCH}_3)_3^+$	$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_3^+$
ν_s / cm^{-1}	142	260	188
$\nu_{as} / \text{cm}^{-1}$	598	337	217
f / Ncm^{-1}	2,22	1,63-1,68	1,40-1,49
f' / Ncm^{-1}	0,08	0,08-0,17	0,07-0,15
$\alpha / ^\circ$		103 - 105	101 - 104
(α / rad)		(1,80-1,84)	(1,76-1,82)

(Anmerkung: berechnet man Kraftkonstante f und Winkel α für $0(\text{HgCH}_3)_3^+$ unter Annahme C_{3v} - Symmetrie, so erhält man $f = 2,24 - 2,36 \text{ Ncm}^{-1}$ und $\alpha = 120^\circ$ (2,10 rad).)

Betrachtet man die Werte der Kraftkonstanten f innerhalb der homologen Reihen $\text{Ch}(\text{HgCH}_3)_2$ und $[\text{Ch}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ und vergleicht mit weiteren Methylquecksilberverbindungen (siehe Tab. 2.2.7) so sind folgende Zusammenhänge ersichtlich:

- a) Die Werte der Kraftkonstanten fallen in den homologen Reihen der Bismethylquecksilber - chalkogenide und Trismethylmercurio - chalconium - Kationen jeweils mit Zunahme der Größe (Abnahme der Elektronegativität) signifikant ab. Analoges Verhalten zeigen die homologen Reihen der Methylquecksilberhalogenide und Tetrakismethylmercurio - pniktonium - Kationen. Auch bei den koordinationspolymeren Schichtkationen $[\text{Ch}_2\text{Hg}_3]^{2+}$ wird ein analoger Verlauf gefunden (19, siehe Tabelle 2.2.8); ein Vergleich mit den monomeren Kationen $[\text{Ch}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ zeigt, daß die Werte der letzteren niedriger liegen. (Ausnahme: Sauerstoffverbindungen; der Grund dürfte in unterschiedlichem Bau liegen: $[0(\text{HgCH}_3)_3]^+$

Tab. 2.2.7: Kraftkonstanten der Methylquecksilberhalogenide (a)
und Tetrakismethylmercurio - pniktonium - Kationen
(b) (82)

(a)	f/Ncm^{-1}	(b)	f/Ncm^{-1}
F	2,43 oder 1,77	N	1,76
Cl	2,01	P	1,71
Br	1,80	As	1,19
J	1,53		

ist planar, in der koordinationspolymeren Verbindung ist die OHg_3 - Gruppe dagegen pyramidal gebaut.)

- b) Die Gegenüberstellung Bismethylquecksilber - chalkogenid und entsprechendes Trismethylmercurio - chalkonium - Kation zeigt für die Onium - Verbindung etwas niedrigere Werte als für die Neutralverbindung. Durch Erhöhung der Quecksilbersubstitution wird offensichtlich die Chalkogen - Quecksilber - Bindung geschwächt, was in direkter Folge ein Absinken der Kraftkonstanten nach sich zieht. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit dem PEARSONschen HSAB - Konzept (5 - 8), wonach durch Positivierung des Chalkogens der Charakter nach "hart" verschoben wird und somit die Bindungsfestigkeit mit dem "weichen" Methylquecksilberkation abnimmt.

Betrachtet man jedoch, wie unter a) geschildert, den Verlauf der Kraftkonstanten der homologen Reihen Chalkogenid bzw. Chalkonium - Kation mit dem Gang des Härtegrades des Chalkogens, so läuft die Tendenz dem HSAB - Prinzip offensichtlich zuwider: mit steigender Größe des Chalkogens, damit verbundener Abnahme der Härte, müßte man an sich bei den Methylquecksilberverbindungen ein inverses Ver-

Tab. 2.2.8.: Kraftkonstanten und Bindungswinkel für $\frac{2}{\infty} [\text{Ch}_2\text{Hg}_3]^{2+}$
(19)

Ch	f/Ncm^{-1}	$\alpha/^\circ$
O	1,75-1,79	112-115
S	1,78-1,80	97-101
Se	1,61-1,71	94-95
Te	1,40-1,56	89-93

Tab. 2.2.9: Kraftkonstanten und Bindungswinkel der Chalkogenwasserstoffverbindungen ChH_2 (103)

	f/Ncm^{-1}	$\alpha/^\circ$
OH_2	7,67	105
SH_2	3,95	92,2
SeH_2	3,24	90,9
TeH_2		89,5 (182)

halten im Vergleich zu den entsprechenden Wasserstoffverbindungen (Tab. 2.2.9), also ein Ansteigen der f - Werte erwarten.

Dieser Widerspruch klärt sich jedoch etwas auf, wenn man die nach der Näherungsformel (105):

$$f(xy) = 7,20 \cdot \frac{z_x \cdot z_y}{n_x \cdot n_y}$$

z_i = Ordnungszahl

n_i = Hauptquantenzahl der Valenzelektronen

berechneten Werte mit den gefundenen Werten vergleicht (Tab.2.2.10).

Tab. 2.2.10: Berechnete und beobachtete Kraftkonstanten von
Methylquecksilber,- und dazu analogen Wasserstoff-
verbindungen

	f ber.	f exp.		f ber.	f exp.
$\text{CH}_3\text{H} - \text{F}$	5,00	2,45	$\text{H} - \text{F}$	8,10	3,87
$\text{CH}_3\text{H}_3 - \text{Cl}$	1,63	2,01	$\text{H} - \text{Cl}$	4,53	4,31
$\text{CH}_3\text{Hg} - \text{Br}$	1,46	1,80	$\text{H} - \text{Br}$	5,94	5,84
$\text{CH}_3\text{Hg} - \text{J}$	1,12	1,55	$\text{H} - \text{J}$	3,05	2,92
$\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$	2,67	1,97	OH_2	7,20	7,67
$\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$	1,58	1,78	SH_2	4,27	3,95
$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_2$	1,42	1,57	SeH_2	3,83	3,24
$\text{Te}(\text{HgCH}_3)_2$	1,11	1,19	TeH_2	3,00	
$\text{O}(\text{HgCH}_3)_3^+$	2,67	2,22	OH_3^+	7,20	4,92
$\text{S}(\text{HgCH}_3)_3^+$	1,58	1,63			
$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_3^+$	1,42	1,46			
$\text{N}(\text{HgCH}_3)_4^+$	2,33	1,76	NH_4^+	6,30	6,00
$\text{P}(\text{HgCH}_3)_4^+$	1,48	1,31	PH_4^+	4,00	3,19
$\text{As}(\text{HgCH}_3)_4^+$	1,38	1,19	AsH_4^+	3,71	2,83
$\text{N}(\text{HgCH}_3)_3$	2,33	1,56	NH_3	6,30	6,54
$\text{P}(\text{HgCH}_3)_3$	1,48	1,71	PH_3	4,00	3,10
$\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$	1,38	1,73	AsH_3	3,71	2,60

Bei den berechneten Werten ist eine starke Abnahme beim Übergang von der 2. zur 3. Periode festzustellen, dann fallen die Werte in geringem Maße. Die beobachteten f - Werte dagegen fallen kontinuierlich, wobei auffällt, daß die gefundenen Werte der 2. Periode kleiner sind als die berechneten, bei den höheren Perioden sind die Verhältnisse jedoch umgekehrt (Ausnahme 5. Hauptgruppe). Ausgehend von der Tatsache, daß der Härtegrad der Elemente beim Übergang von der 2. zur 3. Periode sprunghaft abnimmt, um dann nur noch geringfügig zu sinken, wird nun der Gang der Kraftkonstanten in Zusammenhang mit dem HSAB - Konzept transparent; während bei der Kombination "hart - weich" (Elemente der 2. Periode - Methylquecksilber) der experimentelle Wert von f stets deutlich unterhalb des berechneten liegt, sind bei der Kombination "weich - weich" (Elemente der 3. und höheren Periode - Methylquecksilber) die experimentellen Werte stets größer als die berechneten (gewisse Einschränkung bei der 5. Hauptgruppe). Bei dem zum Methylquecksilber - Kation vom Härteverhalten komplementären Proton, findet man inverses Verhalten - eine gute Stütze für den vorgenommenen Deutungsversuch. Die Betrachtung der Bindungswinkel $\text{Hg} - \text{Ch} - \text{Hg}$ zeigt innerhalb der homologen Reihe der Chalkogenide und Chalkonium - Kationen keine so deutlich ausgeprägte Tendenz wie die Kraftkonstanten; immerhin ist eine leichte Abnahme der Winkelgröße hin zu den höheren Homologen zu erkennen (bei entsprechenden Wasserstoffverbindungen fällt der Effekt wesentlich deutlicher aus) was mit einer Abnahme des s - Charakters der $\text{Ch} - \text{Hg} - \text{Bindung}$ in Beziehung gebracht werden kann. Beim Übergang zu den Onium - Komplexen ist eine - erwartete - Winkelaufweiterung zu beobachten, in den anderen Fällen werden ähnliche Winkelwerte gefunden.

Eine signifikante Winkelvergrößerung ist beim Übergang von den koordinationspolymeren Mercurio - chalkonium - hin zu den monomeren Methylmercurio - chalkonium - Komplexen zu beobachten, was seinen Grund in einer stärkeren Quecksilber - Quecksilber - Abstoßung bei den letzteren hat.

2.2.3. Kernresonanzspektrometrische Untersuchungen

Alle bislang untersuchten Verbindungen im System Methylquecksilber/Chalkogen liefern "einfache" Protonenresonanzspektren: symmetrisch zum Resonanzsignal der $^{200}\text{Hg} - \text{CH}_3$ - Gruppe (τ - Werte: 8,9 - 9,5 ppm) befinden sich zwei Satelliten, entstanden durch $^{199}\text{Hg} - ^1\text{H}$ - Kopplung, deren Kopplungskonstante zwischen 146 und 222 Hz liegt. Die Protonensignale der am Chalkogen (S bzw. Se) methylierten Spezies erscheinen bei τ - Werten zwischen 7,23 und 7,64 ppm. Beim Methylmercurio - dimethylselenonium - nitrat findet man eine Kopplung $^{77}\text{Se} - ^1\text{H}$ mit der Kopplungskonstanten $^2J(^{77}\text{Se} - ^1\text{H})$ von 8,5 Hz. (vgl. Tab. 2.2.11 und Abb. 2.2.5. - 2.2.8.)

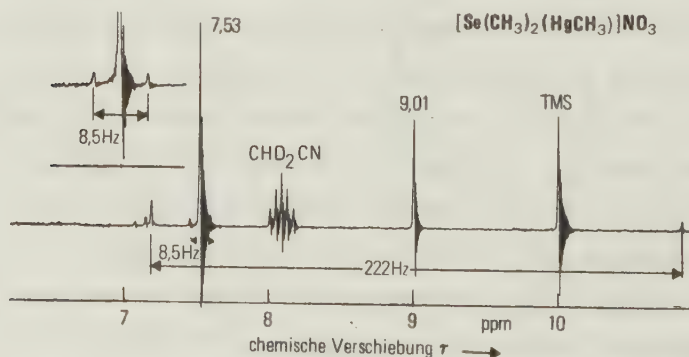


Abb. 2.2.5: ^1H - NMR - Spektrum von Methylmercurio - dimethyl - selenonium - nitrat

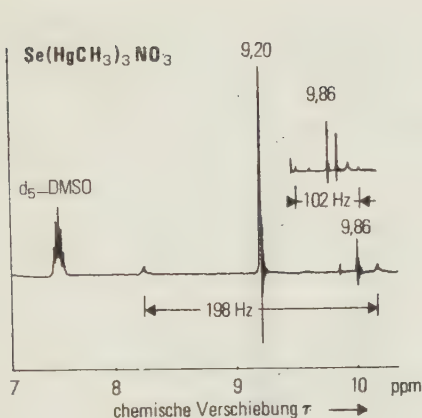


Abb. 2.2.6: ^1H - NMR - Spektrum
von Trismethylmercurio-
- selenonium - nitrat
(Beachte Anmerkung im
Text, Seite 56)

Im Unterschied zu den Tetrakismethylmercurio - ammonium - und - phosphonium - Verbindungen wurde weder eine Fernkoppelung $^3J(^{199}\text{Hg} - ^1\text{H})$ über drei Bindungen wie bei analogen Verbindungen der 5. Hauptgruppe (69, 82, 138) gefunden, ebensowenig gelang die Beobachtung einer $^3J(^{77}\text{Se} - ^1\text{H})$ - Fernkoppelung.

Von den aus dem NMR - Spektrum entnehmbaren Daten, ist die chemische Verschiebung der Methylquecksilberprotonen von weit geringerer Signifikanz als die Werte der Kopplungskonstanten $^2J(^{199}\text{Hg} - ^1\text{H})$.

Die homologen Reihen der Trismethylmercurio - chalkonium - Kationen bzw. die Bismethylquecksilber - chalkogenide zeigen, jede für sich, eine systematische Abnahme der Kopplungskonstanten mit sinkender Elektronegativität des zentralen Chalkogens, analog zu den Ergebnissen, die man bei der Untersuchung anderer Methylquecksilberverbindungen erhält (78, 82, 117, 118, 141, 142).

Die sinkende Elektronegativität bewirkt sinkenden s - Anteil am Hybridisierungszustand des Quecksilberatoms; da als dominierender

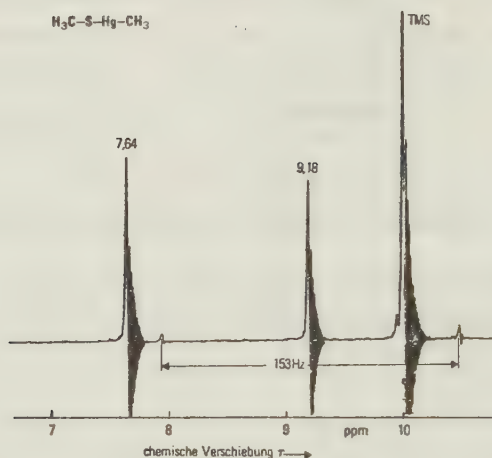


Abb.2.2.7: ^1H - NMR - Spektrum von Methylthio - methylquecksilber

Kopplungsmechanismus nach der Auffassung von HATTON et al. (117) "FERMI - Kontakt - Wechselwirkung" anzusehen ist, folgt daraus zwangslos der Zusammenhang Kopplungskonstante / Elektronegativität. Auffallend stark ausgeprägt ist der Unterschied der Kopplungskonstanten von Mercurio - chalkonium - Komplexen einerseits und ungeladenen Spezies andererseits. Die erhöhte Kopplungskonstante zeigt einen größeren s - Anteil der Hybridisierung am Quecksilber an, was bedeutet, daß der Bindungscharakter in den geladenen Spezies größeren ionogenen Charakter besitzt als in den ungeladenen. Ein Lösungsmiteleinfluß auf die Kopplungskonstante ist sicher von untergeordneter Bedeutung (143).

(Anmerkung: Bei $\text{Se}(\text{HgCH}_3)_3\text{NO}_3$ beobachtet man das Auftreten von Dimethylquecksilber, entstanden durch Substanzzersetzung, anhand

Tabelle 2.2.11: Chemische Verschiebungen τ /ppm und Kopplungskonstanten $^2J(^{199}\text{Hg} - ^1\text{H})$ / Hz von Methylquecksilber -
- chalcogen - Verbindungen

	$\tau_{\text{HgCH}_3}/$ ppm	$^2J(^{199}\text{Hg} - ^1\text{H})/$ Hz	$\tau_{\text{Ch} - \text{CH}_3}/$ ppm	$^2J(\text{Ch} - ^1\text{H})/$ Hz	Lösungs- mittel	Litera- tur
$\text{O}(\text{HgCH}_3)_3^+$	9,12	218	-	-	CD_3CN	(65,64 96)
$\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$	9,50	158	-	-	C_6H_6	(64,96)
$\text{S}(\text{HgCH}_3)_3^+$	9,10	198	-	-	CD_3CN	(65)
$\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$	9,21	149	-	-	CS_2	(65)
$\text{S}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)$	9,18	153	7,64	-	CCl_4	
$\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)^+$	8,94	220,7	7,23	-	D_2O	(69)
$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_3^+$	9,20	198	-	-	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	(67)
	9,0	196	-	-	CD_3CN	(67)
$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_2$	9,22	146	-	-	CS_2	
$\text{Se}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)^+$	9,01	222	7,53	8,05	CD_3CN	

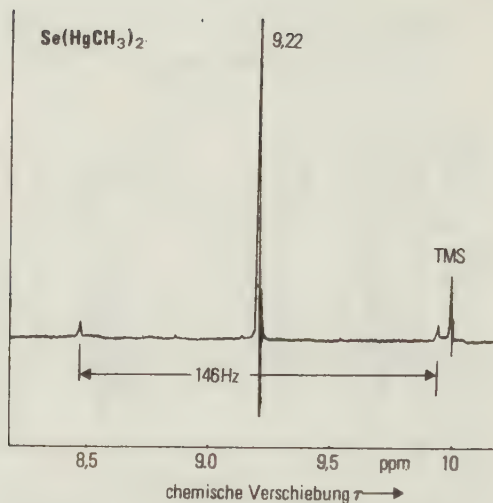


Abb.2.2.8: ^1H - NMR - Spektrum von Bismethylquecksilber - selenid

des folgenden Signaltripletts (117, 141, 145): ein Peak bei

$\tau = 9,86$ ppm, symmetrisch dazu zwei Satelliten mit der Kopplungskonstanten $^2J(^{199}\text{Hg} - ^1\text{H}) = 102$ Hz.)

Ein Vergleich der chemischen Verschiebung der an das Chalkogen gebundenen Methylgruppe von $\text{Ch}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) mit $[\text{Ch}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]^+$ (siehe Tab. 2.2.12) läßt erkennen, daß die τ -Werte der komplexen Kationen bei tieferen Feld erscheinen, als die des entsprechenden Dimethylchalkogenids (analoges Verhalten zeigen die Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{Ch} - \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) (144); die beobachtete Tieffeldverschiebung wird durch die entstandene Polarisierung am Chalkogen hervorgerufen. (Die Protonen der am Quecksilber gebundenen Methylgruppe zeigen den gleichen Effekt.)

Synchron mit dem Verhalten der chemischen Verschiebung verläuft ein Absinken der Kopplungskonstanten $^2J(^{77}\text{Se} - ^1\text{H})$ von $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ zu $[\text{Se}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]^+$ (ebenso $(\text{CH}_3)_2\text{Se} - \text{BX}_3$).

Tab.2.2.12: NMR - Daten von Dimethylchalkogeniden (Ch = S, Se) und verwandten Verbindungen

	$\tau(\text{Ch} - \text{CH}_3) / \text{ppm}$	$^2J(^{77}\text{Se} - ^1\text{H}) / \text{Hz}$	Literatur
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	7,87	-	(144)
$(\text{CH}_3)_2\text{S} - \text{BX}_3$	7,24-7,40	-	(144)
$[(\text{CH}_3)_2\text{S} - \text{HgCH}_3]^+$	7,23	-	(68)
$\text{CH}_3 - \text{S} - \text{HgCH}_3$	7,64	-	
$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$	7,90	11,0	(144)
$(\text{CH}_3)_2\text{Se} - \text{BX}_3$	7,43-7,52	8,5	(144)
$[(\text{CH}_3)_2\text{Se} - \text{HgCH}_3]^+$	7,53	8,5	
(X = Cl, Br, J)			

Obwohl Kationen der Art $[\text{Ch}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)_2]^+$ nicht synthetisiert werden konnten, läßt sich aus den Kopplungskonstanten von $[\text{Ch}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]^+$ und $[\text{Ch}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ (Ch = S, Se) sowie der Verbindungen $\text{S}(\text{CH}_3)(\text{HgCH}_3)$ und $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$ bereits erkennen, daß bei den Chalkogenen, ebenso wie bei den Ammoniumverbindungen (65), die Kopplungskonstante $^2J(^{199}\text{Hg} - ^1\text{H})$ mit steigendem Substitutionsgrad signifikant abnimmt. Daraus folgt, daß die Elektronegativität des zentralen Chalkogens, somit auch der s - Anteil des Quecksilberhybridorbitals, in gleicher Richtung abfallen.

2.3. Trimethylquecksilber - phosphan

Wie in der Einleitung unter 1.3.1. bereits erwähnt, sind im System Methylquecksilber/Pnikogen die Reihe der Tetrakismethylmercurio - onium - Komplexe der Elemente Stickstoff, Phosphor und Arsen bekannt, von den analogen Trimethylquecksilber - Verbindungen fehlte jedoch die Phosphorverbindung.

2.3.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Synthese gelingt durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl) - phosphan mit Methylquecksilberfluorid gemäß der Reaktionsgleichung:



Die große Polarität der Hg - F - Bindung, sowie das gasförmige Nebenprodukt $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ sind wohl die "Triebkräfte" der Reaktion.

Die entstandene Verbindung ist hellgelb, äußerst luft - und licht - empfindlich und weder sublimierbar (Zersetzung, es sublimiert Quecksilber ab) noch umkristallisierbar (rasche Zersetzung unter Graufärbung). Die Aufnahme von Schwingungsspektren (Zersetzung im Laser - Licht), sowie die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (Fehlen von Lösungsspektren) war dadurch erschwert, eine Aufnahme von Kernresonanzspektren unmöglich.

2.3.2. Schwingungsspektren von Methylquecksilberfluorid

Da von der Ausgangsverbindung Methylquecksilberfluorid keine FIR - Spektren und nur unvollständige RAMAN - Spektren vorlagen (131, 152) wurde die Verbindung erneut schwingungsspektrometrisch vermessen. Hierbei wurden die früher gefundenen Ergebnisse im

Tabelle 2.3.1: Wellenzahlen (bis 600 cm^{-1}) und Zuordnung von Methylquecksilberfluorid

IR	RAMAN	Zuordnung
564 st	370 st	$\nu\text{ Hg-C}$
486 st	410 m	$\nu\text{ Hg-F}$
170 sst		$\delta\text{ C-Hg-F}$
	84 sh	
69st	72 sst	$\text{R}'(\text{C-Hg-F})$
54 s, sh	41 st	$\text{T}'(\text{C-Hg-F})$

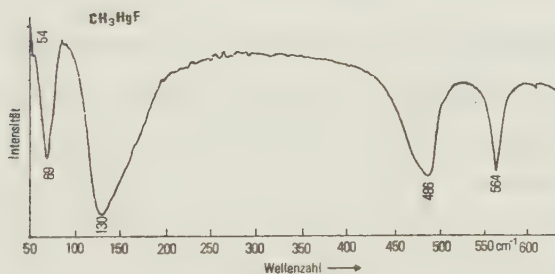


Abb.2.3.1: IR - Spektrum von Methylquecksilberfluorid (Ausschnitt)

(Meßgeräte: bis 300 cm^{-1} : POLYTEC - FIR 50;

ab 300 cm^{-1} : PERKIN - ELMER 621;

Probenpräparation: Polyäthylen - Preßling)

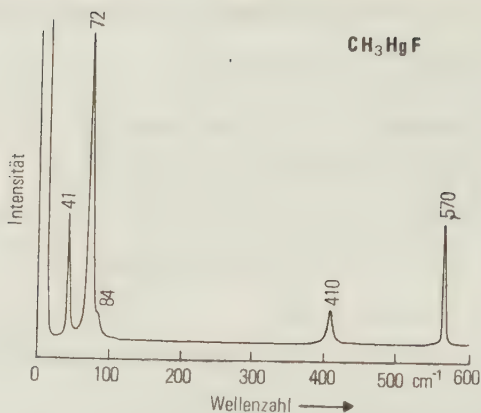


Abb.2.3.2: RAMAN - Spektrum von Methylquecksilberfluorid (Ausschnitt)

wesentlichen bestätigt, so daß hier nur die Wellenzahlen unterhalb 600 cm^{-1} wiedergegeben werden (Tabelle 2.3.1.; Abb. 2.3.1. und 2.3.2.). Auffällig ist die Nichtkoinzidenz der Valenzschwingung Hg - F in IR - und RAMAN - Spektrum, was auf eine zentrosymmetrische Elementarzelle hinweist. Die große Polarität des Moleküls bewirkt sowohl das Nichtauftreten der Deformationsschwingung $\delta\text{C} - \text{Hg} - \text{F}$ im RAMAN - Effekt (im IR - Spektrum sehr stark ausgeprägt), sowie das starke Auftreten der Libration (Rotation) im IR - Spektrum. Die Schwingung bei 54 cm^{-1} (IR) bzw. 41 cm^{-1} (RAMAN) wird vorläufig einer Translation des CH_3HgF - Moleküls zugeordnet.

Die Einfachheit der Schwingungsspektren im niederfrequenten Bereich läßt die Durchführung einer Röntgenstrukturuntersuchung aufschlußreich erscheinen; eigene und frühere Versuche (132) Einkristalle zu erhalten, waren jedoch nicht erfolgreich.

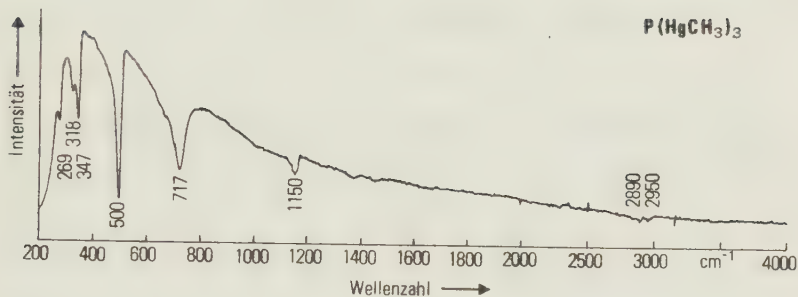


Abb.2.3.3: IR - Spektrum von Trismethylquecksilber - phosphan

2.3.3. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen an Trismethylquecksilber - phosphan

Da Lösungsspektren nicht vorliegen, dienen als Zuordnungshilfen Schwingungsspektren der homologen Verbindungen $N(HgCH_3)_3$ (64) und $As(HgCH_3)_3$ (82,83), sowie der Vergleich mit dem isoelektronischen Trismethylmercurio - sulfonium - Kation. (Schwingungsspektrometrische Daten siehe Tabelle 2.3.2., Abb. 2.3.3. und 2.3.4.)

Die Zuordnung der Schwingungen der Methylquecksilbergruppe erweist sich auch hier als problemlos. Auch in der Reihe Trismethylquecksilber - amin, - phosphan und - arsan ist die von den übrigen Methylquecksilberverbindungen bekannte (vgl. 2.2. und dort zitierte Literatur) Abnahme der Schwingungsfrequenzen mit Abnahme der Elektronegativität des Pniktids zu beobachten. (Die Valenzschwingung ν_{Hg-C} liegt beim Phosphan geringfügig unter den Werten des Arsans.) Die bei Positivierung eintretende hypsochrome Verschiebung der $Hg-CH_3$ - Frequenzen ist sowohl beim Übergang zum quartären Phosphoniumsalz (78, 79), wie auch im

Tabelle 2.3.2: Wellenzahlen und Zuordnung von Trismethylquecksilber - phosphan

IR	RAMAN	Zuordnung
2950 ss		$\nu_{as} CH_3(a_1, a_2, 2e)$
2890 ss		$\nu_s CH_3(a_1, e)$
1150 m	1168 m 1158 sh	$\delta_s CH_3(a_1, e)$
717 st		$\rho CH_3(a_1, a_2, 2e)$
500 sst	516 st 509 st	$\nu Hg-C(a_1, e)$
347 st	353 m	$\nu_{as} PHg_3(e)$
318 m	333 ss	
269 m	291 st 126 st 72 st 55 sst 36 sst	$\nu_s PHg_3(a_1)$ $\delta P-Hg-C(a_1, a_2, 2e)$ $\delta PHg_3(a_1, e)$ Gitterschwingung

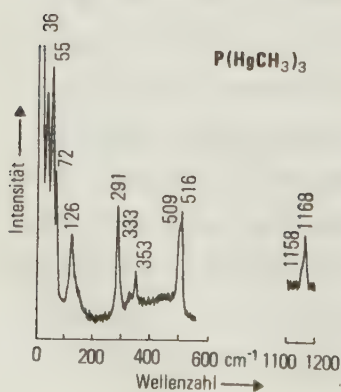


Abb.2.3.4: RAMAN - Spektrum
von Trismethyl-
quecksilber -
phosphan

Vergleich mit dem isoelektronischen Trismethylmercurio - sulfonium - Kation zu erkennen. Für die homologe Amin - bzw. Arsan - Verbindung gelten analoge Beobachtungen.

Bei der Frage nach der Zuordnung der PHg_3 - Gruppenschwingungen leistet der Vergleich zum Sulfonium - Kation gute Dienste:

hypsochrom gegenüber den Schwingungen letzterer verschoben, tritt im RAMAN - Effekt die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s \text{PHg}_3$ (Rasse a_1) bei 291 cm^{-1} mit großer Intensität auf (Sulfonium - Kation: 259 cm^{-1} , 261 cm^{-1}). Die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{as} \text{PHg}_3$ (Rasse e) ist aufgespalten (Aufhebung der Entartung) und tritt im RAMAN - Effekt bei 353 cm^{-1} (mittel) und 333 cm^{-1} (sehr schwach) (Sulfonium - Kation: 349 cm^{-1} , 325 cm^{-1}) auf.

Die starke Raman - Linie bei 126 cm^{-1} wird der P - Hg - C - Deformationsschwingung (Sulfonium - Kation: 127 cm^{-1} , 110 cm^{-1}), die Linien bei 72 cm^{-1} und 55 cm^{-1} Deformationsschwingungen δPHg_3 (Sulfonium - Kation: $46 - 69 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet.

Die aufgezeigte Übereinstimmung mit Schwingungen des Trismethylmercurio - sulfonium - Kations, sowie der logische Verlauf der Schwingungsfrequenzen in der Reihe der Trismethylquecksilber - pniktide (Tabelle 2.3.3.) gestatten eine wohl gesicherte Zuordnung der Schwingungsfrequenzen nach der Punktgruppe C_{3v} (vgl. Ausführungen unter 2.2.2.2.).

2.3.4. Kraftkonstanten

Zur Berechnung der Kraftkonstanten wird das unter 2.2.2.4. für ein C_{3v} - Molekül angegebene Verfahren angewendet. In Tabelle 2.3.4. finden sich die Werte für Trismethylquecksilberpniktide.

Tabelle 2.3.5: Schwingungsfrequenzen des Y - Hg - C - Gerüsts in
Trismethylmercurio - chalkonium - Kationen und
Trismethylquecksilber - pniktiden

$\nu(\text{HgCH}_3)_3^+$	$\nu(\text{HgCH}_3)_3^+$	$\nu(\text{HgCH}_3)_3^+$	$\nu(\text{HgCH}_3)_3^+$	$\nu(\text{HgCH}_3)_3^+$	Zuordnung
563	535	545	516	519	$\nu_{\text{Hg}-\text{C}}$
549	528	536	509		
598	465	749	553	240	ν_{CH_3}
		725	537		
142	407	261	291	210	ν_{CH_3}
		259			
142	294	127	126	150	$\delta_{\text{Y-Hg-C}}$
		110		112	
				108	
90		69	72	60	δ_{CH_3}
		57	55		
				55	

(+): Werte von (62); (*): Werte von (64); (*): Werte von (82);

Tabelle 2.3.4: Kraftkonstanten $f_{\text{Pn} - \text{Hg}}$ und Bindungswinkel von Trismethylquecksilber - pniktiden

	$\text{N}(\text{HgCH}_3)_3$	$\text{P}(\text{HgCH}_3)_3$	$\text{As}(\text{HgCH}_3)_3$ (83)
ν_s/cm^{-1}	407	291	210
$\nu_{\text{as}}/\text{cm}^{-1}$	465	343	240
f/Ncm^{-1}	1,56 - 1,59	1,71 - 1,75	1,73 - 1,77
f'/Ncm^{-1}	0,08 - 0,16	0,09 - 0,18	0,09 - 0,18
$\alpha/^\circ$	98 - 100	100 - 102	100 - 103
(α/rad)	(1,71 - 1,75)	(1,75 - 1,78)	(1,75 - 1,78)

Die Kraftkonstanten der Trismethylquecksilber - pniktide scheinen eine gewisse Sonderstellung einzunehmen; im Unterschied zu allen übrigen Methylquecksilber - Verbindungen (siehe 2.2.2.4.), steigen die f - Werte vom Stickstoff über Phosphor zum Arsen hin an. Übereinstimmung besteht darin, daß die Kraftkonstanten der Neutralverbindungen bei höheren Werten liegen als die der entsprechenden Onium - Komplexe (Ausnahme: Elemente der 2. Periode: Stickstoff und Sauerstoff). Eine letztlich befriedigende Erklärung für das abweichende Verhalten kann noch nicht gegeben werden; jedoch könnten eventuell die niedrigeren Elektronegativitäten der Elemente der 5. Hauptgruppe eine Rolle spielen.

2.4. Tetrakisquecksilber - methan - Derivate

2.4.1. Ausgangssituation und Zielsetzung

Wie in der Einleitung unter 1.3.2. bereits erwähnt, sind Untersuchungen an Tetrakisquecksilber - methan - Verbindungen - im Gegensatz zu Tetrakismercurio - ammonium - Verbindungen - bislang nur in geringem Umfang durchgeführt worden. Zwar berichtete bereits um die Jahrhundertwende HOFMANN (155 - 155) über die Darstellung eines "Oxyhexamercarbids", das bei längerem Kochen von gelben Quecksilberoxid in äthanolischer Kalilauge entsteht, jedoch ist die Struktur dieser Verbindung - von GRDENIC (95) als "HOFMANNsche Base" bezeichnet - bis heute ungeklärt. Die Tatsache, daß die Substanz nur aus Abkömmlingen des Äthans (z.B. Äthanol, Acetaldehyd), nicht aber aus denen des Methans erhalten werden konnte, wurde dahingehend gedeutet, daß es sich um ein Äthanderivat vom Typ $\left[(\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2)\text{X}_2 \right]_n$ und nicht um ein Methanderivat der Art $\left[(\text{CHg}_3\text{O})\text{X} \right]_n$ (X = austauschbares Anion (156)) handeln sollte. Demgegenüber führen Abbaureaktionen jedoch zu Methan - und nicht zu Äthanderivaten (156, 95). Folglich sieht GRDENIC (95) die HOFMANNsche Base als Methanderivat an; er formuliert die Verbindung als ein Kondensationsprodukt des hypothetischen Hydroxids $\text{C}(\text{HgOH})_4$, wobei die CHg_4 - Gruppierung durch Oxoniumbrücken der Art $\text{C} - \text{Hg} - (\text{OH})^+ - \text{Hg} - \text{C}$ verknüpft sein sollen. Aufgrund der Abbaureaktion ist wohl die HOFMANNsche Base als Methanderivat zu betrachten, wobei über die Struktur mehr Spekulationen als gesicherte Kenntnisse vorliegen (157). Röntgenographische Strukturuntersuchungen sind im Gange, blieben bislang jedoch ohne Ergebnis (158).

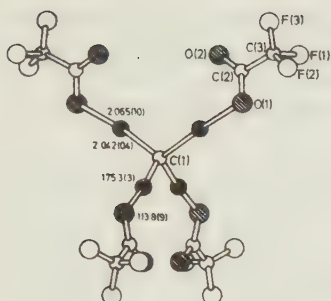


Abb.2.4.1: Molekülstruktur von Tetra-
kistrifluoracetoxyqueck-
silber - methan nach
D.GRDENIC (95)

Bei der Reaktion von HOFMANNscher Base mit Essigsäure bzw. Tri-
fluoressigsäure erhielten GRDENIC et al. (95) die monomere Ver-
bindung Tetrakisacetoxyquecksilber - methan, bzw. Tetrakistrifluor-
acetoxyquecksilber - methan, die teilweise bereits früher auf an-
derem Weg zugänglich waren (94). Die selben Autoren führten an die-
sen Verbindungen eine Röntgenstrukturanalyse durch. (Abb. 2.4.1.).

Auch auf dem Gebiet der drei - und zweifach mercurierten Methan -
- Derivate liegt bislang nur spärliches Material vor. Bei der Mer-
curierung von Acetonitril erhält man, je nach Reaktionsweg und
- bedingungen, sowohl mono -, bis - und trismercurierte Produkte
(159), wobei die Trisquecksilber - cyanmethan - Derivate aufgrund
ihrer Schwerlöslichkeit bevorzugt entstehen.

Bisjodoquecksilber - methan und Monojodoquecksilber - jodmethan (160) sind für die präparative organische Chemie zur Synthese von Dreiringverbindungen von Bedeutung. Ersatz von Jod durch die Methylgruppe führt bei der erstgenannten Verbindung zu Bismethylquecksilber - methan (161).

Als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Tetrakisquecksilber -
- methan - Verbindungen bieten sich die nach GRDENIC synthetisier-

baren Acetoxy - bzw. Trifluoracetoxy - Derivate an. Für schwingungsspektrometrische Untersuchungen ist es zweckmäßig, einfach strukturierte Moleküle zu untersuchen, bei denen die Zahl der theoretisch möglichen Schwingungen gering ist.

Aus diesem Grunde wurden Verbindungen des Typs $C(HgX)_4$ mit $X = J, Br, Cl, CN, N_3, SCN, SCH_3$, synthetisiert, für die relativ einfache Schwingungsspektren erwartet werden; dies sollte die Zuordnung der vor allem interessierenden inneren Schwingungen der Gruppe CHg_4 erleichtern.

Alle Versuche aus Tetrakishalogenoquecksilber - methan (Halogen = Cl, Br, J) durch Umsetzung mit Methyllithium zu Tetrakismethylquecksilber - methan zu gelangen, blieben erfolglos. Bei allen Versuchen wurde die Ausgangsverbindung unverändert zurückerhalten; der Grund ist wohl in der außerordentlichen Schwerlöslichkeit der Tetrakishalogenoquecksilber - methane zu suchen.

Einen prinzipiell anderen Weg zu Tetrakismethylquecksilber - methan stellt die Umsetzung von Methylquecksilberfluorid mit Tetrakis(trimethylsilyl) - methan (162, 163) dar; dieses Syntheseprinzip wurde, wie unter 2.3. geschildert, zur Darstellung von Trismethylquecksilber - phosphan eingesetzt. Während Tris(trimethylsilyl) - phosphan und Methylquecksilberfluorid glatt miteinander reagieren, wird Tetrakis(trimethylsilyl) - methan von Methylquecksilberfluorid nicht angegriffen; ausschlaggebend für die Resistenz der silylierten Methanverbindung sind wohl sterische Gründe, wodurch der primär erforderliche nucleophile Angriff des Fluorids am Silicium verhindert wird.

2.4.2. Tetrakisquecksilber - methan - Verbindungen vom Typ $C(HgX)_4$ (X = J, Br, Cl, CN, N₃, SCN, SCH₃, S_{1/2})

2.4.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung der Verbindungen $C(HgX)_4$ ist, hat man die Ausgangsverbindung ($C(HgOCOCH_3)_4$ bzw. $C(HgOCOCF_3)_4$) vorliegen, relativ einfach. Bei der Umsetzung von Tetrakisacatoxyquecksilber - methan mit YX (Y = Na, K, H) fällt die gewünschte, in allen Fällen schwerlösliche Verbindung sofort aus und wird, zur Vergrößerung des Niederschlags, noch einige Zeit unter Rückfluß gekocht.

Alle Verbindungen sind in Wasser und allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, meist farblos ($C(HgJ)_4$ und CHg_4S_2 sind gelb) und nahezu amorph, was in sehr diffusen Reflexen bei Guinier - Aufnahmen und teilweisen geringem Streuvermögen im RAMAN - Effekt zum Ausdruck kommt. Überraschend ist die große Stabilität von Tetrakisazidoquecksilber - methan, das weder auf Schlag, noch im Laserlicht zur Explosion neigt.

2.4.2.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

2.4.2.2.1. Allgemeines

Unter Annahme der Punktgruppe T_d für die Baueinheit $C(HgX)_4$ (X = Cl, Br, J) klassifizieren sich die Normalschwingungen nach den irreduziblen Darstellungen (112, 129) wie folgt:

$$CHg_4 : \Gamma = a_1 + e + 2t_2$$

$$\nu_1 (\nu_s) CHg_4(a_1); \nu_2(\delta_s) CHg_4(e); \nu_3(\nu_{as}) CHg_4(t_2)$$

$$\nu_4(\delta_{as}) CHg_4(t_2).$$

$$\begin{aligned} C(HgX)_4 : \Gamma = 2a_1 + 2e + t_1 + 4t_2 \\ \nu_s HgX(a_1); \quad \nu_{as} HgX(t_2); \quad \delta C - Hg - X(e, t_1, t_2). \end{aligned}$$

Auswahlregel: a_1, e : RAMAN - aktiv

t_2 : IR - und RAMAN - aktiv

Da RAMAN - Spektren von Lösungen nicht zu erhalten waren, ist man bei der Frequenzzuordnung im Wesentlichen auf Vergleichsmaterial angewiesen. Als wertvolle Zuordnungshilfe erweist sich das isoelektronische Gerüst $N(HgC)_4^+$ der Tetrakismethylmercurio - ammonium - Verbindungen (65). Weitere Zuordnungshilfen erhält man aufgrund eines systematischen Gangs der Schwingungsfrequenzen, speziell in der Reihe Tetrakishalogenoquecksilber - methan. Reizvoll ist der Vergleich der Tetraederschwingungen der Tetrakismethylmercurio - pniktonium - Kationen (Variationen des Zentralatoms) mit Tetrakisquecksilber - methan - Derivaten (Variation des Liganden in 2. Sphäre). Besonderes Augenmerk ist hierbei auf das zu erwartende konträre Verhalten von ν_1 (ν_s) und ν_3 (ν_{as}) zu richten. Während sich die totalsymmetrische Valenzschwingung (ν_1) in der Reihe der Pniktonium - Verbindungen mit steigender Ordnungszahl des Pniktids geringfügig verschiebt (52) (bedingt durch kleiner werdende Kraftkonstante), wird bei den Methan - Derivaten eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Masse des Liganden X dann zu erwarten sein, wenn die Masse von X mit der des Quecksilbers vergleichbar wird, so daß Kopplung der Tetraederschwingungen mit HgX - Schwingungen möglich wird. Bei der asymmetrischen Valenzschwingung (ν_3) wird bei den Pniktonium - Komplexen eine ausgeprägte Massenabhängigkeit der Frequenzen beobachtet, bei den Methanderivaten dagegen wird ν_3 relativ lagekonstant erwartet.

2.4.2.2.2. Tetrakishalogenoquicksilber - methan

(Halogen = J, Br, Cl)

In Tabelle 2.4.1. sind die Meßfrequenzen angegeben und eine Zuordnung getroffen (Abb. 2.4.2. - 2.4.4. zeigen einige Schwingungsspektren), die sich auf folgende Fakten und Vergleichsmaterial stützt: dominierende Bande in allen RAMAN - Spektren ist die totalsymmetrische Tetraederschwingung (ν_1), die bei der Chlorverbindung in fast der gleichen Frequenzlage wie bei dem analogen Pseudohalogenverbindungen $C(HgCN)_4$ und $C(HgN_3)_4$ (Tab. 2.4.3) einerseits und wie beim isoelektronischen Tetrakismercuro - ammonium - Kation andererseits erscheint (vgl. Tab. 2.4.2.). Dies spricht für eine weitgehende Entkopplung von $\nu_1 CHg_4$ und $\nu Hg - Cl$, d.h. man beobachtet hier die "reine" CHg_4 - Valenzschwingung.

Anders bei den entsprechenden Verbindungen von Brom und Jod: Hier ist eine Kopplung von $\nu_1 CHg_4$ und $\nu Hg - X$ klar daran zu erkennen, daß die Wellenzahlen von $\nu_1 CHg_4$ von der Chlor- zur Jodverbindung hin stark abnimmt; anschaulich gesagt: Br bzw. J "schwingen bei ν_1 mit". Das Nichtauftreten der ν_1 (Rasse a_1) im IR - Spektrum weist darauf hin, daß die zentrale CHg_4 - Baugruppe in allen Fällen ideale - oder zumindest nahezu ideale - Tetraedersymmetrie besitzt.

Die asymmetrische Valenzschwingung ν_3 (Rasse t_2) der CHg_4 - Gruppe erscheint in allen Fällen zwischen 600 und 700 cm^{-1} sowohl im IR -, wie im RAMAN - Spektrum erwartungsgemäß mit mittlerer bis geringer Intensität. Der Frequenzgang, die Wellenzahlen steigen von der Jod - zur Chlorverbindung etwas an, wird durch die zunehmende Elektronegativität der Halogene bedingt. Auffällig ist die Dreifachaufspaltung in der Chlorverbindung, hervorgerufen durch Aufhebung der Entartung (sowohl im IR -, wie im RAMAN - Spektrum beobachtbar); bei den anderen

Tabelle 2.4.1: Wellenzahlen und Zuordnung von Tetrakis-halogeno-
quecksilber - methan $C(HgX)_4$ ($X = J, Br, Cl$)

$C(HgJ)_4$		$C(HgBr)_4$		$C(HgCl)_4$		Zuordnung
IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	
620 s, br	607 s, br	640 s, br	647 s, br	702 s	708 s	$\nu_{\text{CHg}}(t_2)$
				655 s	663 s	
				625 s	672 s	
170 st	200 s, sh 173 m		235 m 214 m			$2 \nu_1$ (siehe Text) $\nu_{Hg-X}(a_1, t_2)$
						$\nu_{Hg-Cl}(a_1)$
				333 sh	321 st	$\nu_{Hg-Cl}(t_2)$
				311 sst	311 m	$\nu_1 + \nu_4$ (siehe Text)
	131 m		170 s			$\nu_{\text{CHg}}(a_1)$
	93 sst		116 sst		139 sst	$\delta C-Hg-X(e, t_2)$
75 m	80 s, sh	90 st	88 s	120 st	120 s	
		87 st		101 st		
42 s	40 m	55 st	53 m	71 st	81 m, sh	$\delta(\nu_2, \nu_4) CH_4$ (e, t ₂)
		48 m, sh			73 m	
					68 m, sh	
		28 ss		40 ss	56 m	Gitterschwingungen
				30 ss	44 - 27 ss	

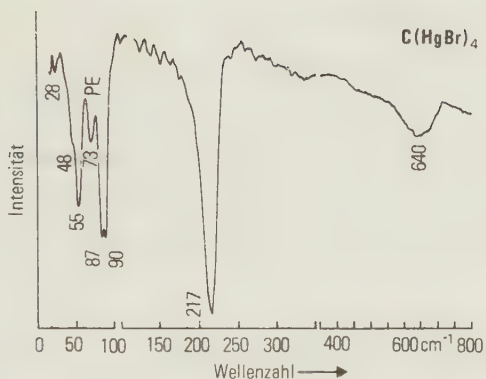


Abb.2.4.2: IR - Spektrum von Tetrakisbromoquecksilber - methan
 (Meßgeräte: bis 350 cm^{-1} : POLYTEC - FIR 30;
 $350 - 800\text{ cm}^{-1}$: PERKIN - ELMER 621;
 Probenpräparation: bis 350 cm^{-1} : Polyäthylen - Preßling;
 $350 - 800\text{ cm}^{-1}$: KBr - Preßling)

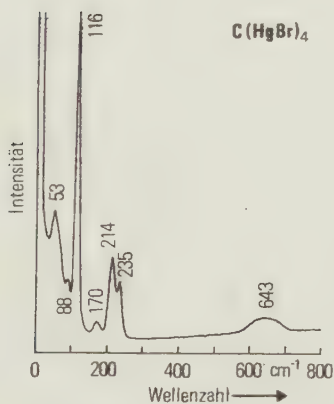


Abb.2.4.3: RAMAN - Spektrum von
 Tetrakisbromoqueck-
 silber - methan

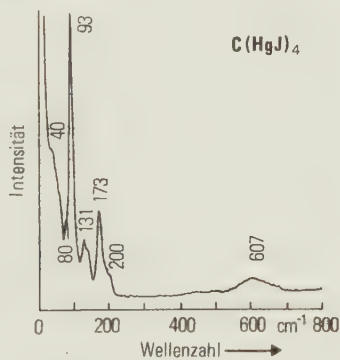


Abb.2.4.4: RAMAN - Spektrum von
 Tetrakisjodoqueck-
 silber - methan

Verbindungen tritt ν_3 als breite, flache Bande (IR und RAMAN) auf, wobei keine Aufspaltung erkennbar wird.

Die Zuordnung von ν_2 und ν_4 (symmetrische und asymmetrische Deformationsschwingung) muß zunächst noch als vorläufig bezeichnet werden, da Festkörperspektren in dem betreffenden Frequenzbereich (unterhalb 80 cm^{-1}) durch Gitterschwingungen, Aufhebung von Entartungen, Kopplungen und Kombinationsschwingungen äußerst komplex sein können.

Als Vergleichssubstanzen zur Zuordnung für den Hg - X - Valenzschwingungsbereich bieten sich die Methylquecksilberhalogenide (63, 85, 164 - 166) sowie einige weitere Verbindungen mit terminaler Hg - X - Gruppierung an (19, 51). Schwierigkeit bereitet jedoch die Zuordnung der Schwingungsrassen (a_1 : Gleichtakt; t_2 : Gegentakt). Experimentell werden im RAMAN - Spektrum stets zwei, im IR - Spektrum eine Bande (bei $\text{C}(\text{HgCl})_4$ zeigt sich jedoch eine zweite Bande als schwache Schulter) beobachtet. Folgende Überlegungen liegen der Zuordnung zugrunde: bei der Chlorverbindung koinzidiert die niederfrequente RAMAN - Linie mit einer sehr starken Absorptionsbande im IR - Spektrum, folglich liegt es nahe, diese der Rasse t_2 zuzuordnen. Übereinstimmend damit wird in den Tetrakismethylmercurio - ammonium - Salzen aufgrund von Polarisationsmessungen im Bereich der Hg - C - Valenzschwingungen die höherfrequente Schwingung der a_1 - Rasse und die niederfrequente der t_2 - Rasse zugeordnet.

Im Falle der Brom - und Jodverbindung ist das Schwingungsspektrum aufgrund von FERMI - Resonanz kompliziert. Der erste Oberton von $\nu_1 \text{ CHg}_4$ (Rasse a_1) liegt im Bereich der Hg - X - Valenz-

Tabelle 2.4.2: Wellenzahlen der Tetraederschwingungen in
Tetrakismethylmercurio - pnictonium - Kationen
und Tetrakishalogenoquecksilber - methan

	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	ν_3/cm^{-1}	ν_4/cm^{-1}	Literatur
$\text{N}(\text{HgCH}_3)_4^+$	142	51	595	61	(65, 74)
$\text{P}(\text{HgCH}_3)_4^+$	120	48	572	54	(78, 79)
$\text{As}(\text{HgCH}_3)_4^+$	111	48	245	52	(82, 85)
$\text{C}(\text{HgCl})_4$	159	56	664	71	
$\text{C}(\text{HgBr})_4$	116	53	645	55	
$\text{C}(\text{HgI})_4$	95	40	607	40	

schwingung (Rasse a_1), aufgrund der FERMI - Resonanz wird $2\nu_1$ hypsochrom, $\nu \text{Hg} - \text{X}$ (Rasse a_1) dagegen bathochrom verschoben und es erfolgt ein Angleichen der Intensitäten. Darüberhinaus zeigen $(\nu_1 + \nu_4) \text{CHg}_4$ (Rasse t_2) und $\nu \text{Hg} - \text{X}$ (Rasse t_2) ebenfalls FERMI - Resonanz. Daraus resultiert, daß der Oberton $2\nu_1$ und die Kombinationsschwingung $\nu_1 + \nu_4$ im RAMAN - Spektrum beobachtbar werden, die Intensität der $\text{Hg} - \text{X} - \text{Valenzschwingungen}$ abnimmt und die Frequenzlage von a_1 - und t_2 - Rasse der $\text{Hg} - \text{X} - \text{Schwingung}$ zusammenfallen.

Bei der Chlorverbindung kann aufgrund des zu großen Frequenzunterschiedes der in Frage kommenden Schwingungen keine FERMI - Resonanz eintreten.

2.4.2.2.5. Tetrakisnseudohalogenoquecksilber - methan

(Pseudohalogen = CN, N₃, SCN)

Aufgrund der mehratomigen Liganden in zweiter Koordinationssphäre erhöht sich die Zahl der möglichen Schwingungen gegenüber den Halogenoverbindungen. Darüberhinaus kann man nur für die Cyano - Verbindung (Abb. 2.4.5. und 2.4.6.) Beibehaltung der T_d - Symmetrie, d.h. Linearität der C - Hg - C - N - Gruppierung annehmen, während die Azido - und Thiocyanato - Verbindungen am α- N - bzw. S - Atom gewinkelt sind. Bei der Klassifizierung der Schwingungen ist es bei der Azido- und Thiocyanato - Verbindung folglich sinnvoll, die inneren Schwingungen des Liganden getrennt von denen des Tetraeders C(HgY)₄ (Y = N, S) zu klassifizieren, da über die Punktgruppe des Gesamtmoleküls letztlich nicht entschieden werden kann. Denkbare Punktgruppe sind Untergruppen von T_d bei denen keine dreizählige Achse mehr vorhanden ist: D_{2d}, S₄, D₂, C_{2v}, C₂, C_s, C₁.

Als Zuordnungshilfe dienen, neben den Kenntnissen, die aus den Halogeno - Verbindungen gewonnen wurden, Schwingungsspektren der "freien" Pseudohalogenide, sowie Verbindungen mit endständigen Pseudohalogengruppierungen, bevorzugt Methylquecksilberpseudohalogenide (85, 120, 103, 167, 168, 172, 173).

Die Tetraederschwingungen der CHg₄ - Gruppe liegen in Frequenzbereichen die von den Halogeno - Verbindungen her bekannt sind: die totalsymmetrische Valenzschwingung (ν₁, Rasse a₁) tritt mit hoher Intensität im RAMAN - Spektrum bei 144,5 cm⁻¹ (Cyano), bzw. 137,5 cm⁻¹ (Azido) auf, während sie bei der Thiocyanato - Verbindung bathochrom verschoben bei 113 cm⁻¹ erscheint. Ursache für die tiefe Lage könnte eine Kopplung mit der in ähnlicher Frequenzlage auftre-

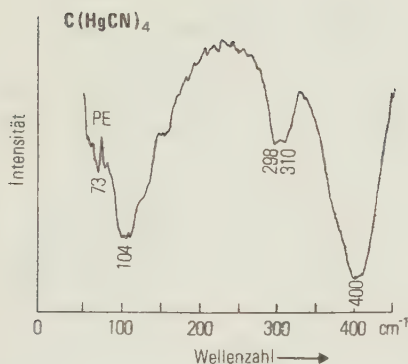


Abb.2.4.5: FIR - Spektrum
von Tetrakiszyano-
quecksilber - methan
(Polyäthylen -
- Preßling)

tenden Deformationsschwingung $\delta \text{Hg} - \text{S} - \text{CN}$ sein. Die asymmetrische Valenzschwingung ν_3 (Rasse t_2) zeigt sich bei allen Spezies als breite, flache Bande mit schwacher bis mittlerer Intensität zwischen 600 und 700 cm^{-1} (sowohl IR -, als auch RAMAN - aktiv).

Bei der Azido - Verbindung tritt in diesem Bereich eine Überlagerung mit Deformationsschwingungen der Azido - Gruppe auf ($167, 169, 170, 171, 177$). Den Tetraederdeformationen ν_2 und ν_4 (Rasse e, t_2) werden Banden im Bereich $50 - 70 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet.

Die inneren Schwingungen der Liganden CN, N_3 und SCN treten in den aus der Literatur geläufigen Frequenzbereichen auf. Die Valenzschwingung ν_{CN} bei 2165 cm^{-1} (RAMAN) bzw. 2155 cm^{-1} (IR) liegt bei den aus Methylquecksilbercyanid bekannten Werten (siehe 1.1. und dort zitierte Literatur). (Eine Unterscheidung von a_1 - und t_2 - Rasse ist nicht möglich, es liegt zufällige Entartung vor).

In der Thiocyanato - Verbindung sind die Schwingungen der SCN - Gruppe durchweg aufgespalten: die CN - Valenzschwingung spaltet sowohl im IR - wie im RAMAN - Spektrum auf; die S - C - Valenzschwingung tritt im RAMAN - Spektrum als Bandendublett auf, während sie im IR - Spektrum nicht beobachtbar ist. Die SCN - Deformationen spalten im

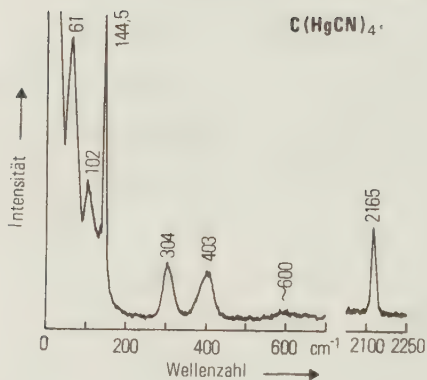


Abb. 2.4.6: RAMAN - Spektrum
von Tetrakiszyano-
quecksilber - methan

Infraroten auf, im RAMAN - Spektrum tritt jedoch lediglich eine schwache Linie auf, möglicherweise entzieht sich die zweite aufgrund zu geringer Intensität der Beobachtung. Erwähnenswert ist das Auftreten des ersten Obertons von δSCN im Infrarotspektrum bei 835 und 900 cm^{-1} .

Aufgrund der Koordination an Quecksilber geht in N_3^- die ideale $D_{\infty h}$ - Symmetrie verloren, was sich im Auftreten von $\nu_{\text{as}} \text{N}_3^-$ im RAMAN - und von ν_s im IR - Spektrum bemerkbar macht (171), wobei ν_s und δ eine deutliche Frequenzaufspaltung zeigen, was seinen Grund in der lokalen Symmetrierniedrigung hat. Weiterhin ist für die Aufspaltung von $\nu_s \text{N}_3^-$ FERMI - Resonanz zu diskutieren ($2 \delta \text{N}_3^-$ mit $\nu_s \text{N}_3^-$). Auf die Überlagerung von δN_3^- und $\nu_3 \text{CHg}_4$ wurde bereits hingewiesen. Die Frequenzlage der Valenzschwingungen $\nu \text{Hg} - \text{Y}$ ($\text{Y} = \text{CN}, \text{N}_3^-, \text{SCN}$) stimmt bei Azid und Thiocyanat mit der entsprechenden Methylquecksilber - Verbindung völlig überein, im Falle des Cyanids liegt sie im Tetrakiszyanoquecksilber - methan etwa 30 cm^{-1} hypsochrom verschoben. Das Auftreten von jeweils nur einer IR - und RAMAN - Bande und deren Koinzidenz (Ausnahme $\text{C}(\text{HgSCN})_4$) weist auf

Tabelle 2.4.3: Wellenzahlen und Zuordnung von Tetrakispseudo-

halogenoquecksilber - methan $C(HgX)_4$ ($X = CN, N_3, SCN$)

$C(HgCN)_4$			$C(HgN_3)_4$			$C(HgSCN)_4$		
IR	RAMAN	Zuordnung	IR	RAMAN	Zuordnung	IR	RAMAN	Zuordnung
2155 ss	2165 m	$\nu CN(a_1, t_2)$	2040 sst	2050 st	$\nu_{as} N_3$	2112 st	2122 m	νCN
			1325 m	1345 s	$\nu_{s} N_3$ und	2040 m	2066 ss	
			1265 st	1280 s	$2 \delta N_3$		900 ss	$2 \delta SCN$
							875 ss	
							740 s	$\nu S-C$
							705 ss	
630 st, br	600 s, br	$\nu_3 CHg_4(t_2)$	670 m	712 s	$\nu_3 CHg_4(t_2)$	675 st, br	610 m, br	$\nu_3 CHg_4(t_2)$
			665 m	661m	δN_3	445 s	450 ss	$\delta S-C-N$
			580 s		δN_3	425 s		
400 sst	405 m	$\nu Hg-CN(a_1, t_2)$	388 sst	391 sst	$\nu Hg-N_3(a_1, t_2)$	266 st	270 sst	$\nu Hg-S(a_1, t_2)$
310 m	304 m	$\delta Hg-C-N(e, t_2)$	175 m	170 s, sh	$\delta Hg-N_3$	127 m	240 m, sh	$\delta Hg-S-N$
298 m								
	144,5 sst	$\nu_1 CHg_4(a_1)$		137,5 sst	$\nu CHg_4(a_1)$		113 sst	$\nu CHg_4(a_1)$
104 st	102 m	$\delta C-Hg-CN(e, t_2)$	125 m		$\delta C-Hg-N_3$	93 m		$\delta C-Hg-SCN$
						87 m		
	61 st	$\delta CHg_4(e, t_2)$	66 s	66 m	$\delta CHg_4(e, t_2)$	63 m	52 st	$\delta CHg_4(e, t_2)$

eine zufällige Entartung von a_1 - und t_2 - Schwingungen hin. Bei Tetrakisthiocyanatoquecksilber- α -methan ist im RAMAN - Effekt neben der sehr starken Linie bei 276 cm^{-1} (Rasse a_1) bei 240 cm^{-1} eine Schulter zu erkennen, die auf die t_2 - Rasse zurückzuführen ist.

Die Frage, ob Schwefel - oder Stickstoff - Koordination des Thio- cyanato - Liganden an Quecksilber erfolgt, wird durch das Schwingungsspektrum zugunsten von Schwefel beantwortet, da die beobachtete Frequenz im Hg - S - Valenzbereich und nicht im Hg - N - Bereich (etwa $350 - 400\text{ cm}^{-1}$) zu liegen kommt. Durch Frequenzaufspaltung der S - C - und C - N - Valenzschwingung sind die für eine S - Koordinierung typische Frequenzerniedrigung der S - C - Valenzschwingung und Frequenzerhöhung der C - N - Valenzschwingung (Wellenzahlen für das freie SCN^- : 743 cm^{-1} und 2066 cm^{-1} (103)) weniger gut zu beobachten. Die Schwefel - Koordination war bereits aufgrund des weicheren Charakters von Schwefel gegenüber Stickstoff nach dem HSAB - Konzept von PEARSON erwartet worden.

Die Zuordnung der Deformationsschwingungen $\delta\text{Hg} - \text{C} - \text{N}$, $\delta\text{Hg} - \text{S} - \text{CN}$ und $\delta\text{Hg} - \text{N} - \text{NN}$ kann sich auf gesicherte Literaturwerte stützen. Für Tetrakisacyanoquecksilber- α -methan und Methylquecksilbercyanid liegen die Frequenzen genau bei gleichem Wert (304 cm^{-1} , RAMAN), in Quecksilbercyanid liegt der Wert bei 274 cm^{-1} (113). Ähnlich ist die Übereinstimmung im Falle des Azids (RAMAN - Daten: $\text{C}(\text{HgN}_3)_4$: 170 cm^{-1} ; CH_3HgN_3 : 182 cm^{-1} (167); $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgN}_3$: 177 cm^{-1} (169)). Im Tetrakisthiocyanatoquecksilber- α -methan liegt $\delta\text{Hg} - \text{S} - \text{CN}$ bei 127 cm^{-1} (IR) niedriger als in der Methylquecksilberverbindung (188 cm^{-1} (168)). Demgegenüber liegt für die Deformationsschwingungen $\delta\text{C} - \text{Hg} - \text{Y}$ ($\text{Y} = \text{CN}, \text{N}_3, \text{SCN}$) nur spärliches und teilweise widersprüchliches Material vor. Der von HALL und MILLS (190) bzw. GOGGIN und WOODWARD

(35) angegebene Werte von 75 cm^{-1} für $\delta\text{ C} - \text{Hg} - \text{CN}$ in Methylquecksilbercyanid muß angezweifelt werden, wozu eigene Messungen, (130 cm^{-1}) und der Vergleich mit analogen Schwingungen in Dimethylquecksilber (153 cm^{-1}), Perdeuterodimethylquecksilber (141 cm^{-1}) (174 - 176) und Methylquecksilberfluorid (130 cm^{-1}) (vgl. 2.3.2.), berechtigen. Infolgedessen wird für Tetrakisycanoquecksilber - methan die Bande bei 104 cm^{-1} (IR, RAMAN: 102 cm^{-1}) der $\text{C} - \text{Hg} - \text{CN}$ - Deformationsschwingung zugeordnet.

Für die Azido - und Thiocyanato - Verbindung liegen die gefundenen Werte analog zu den an Methylquecksilberderivaten (167, 168) ermittelten, wobei einschränkend darauf verwiesen werden muß, daß eine eindeutige Zuordnung in diesem Frequenzbereich nur bedingt möglich ist.

2.4.2.2.4. Tetrakismethylthioquecksilber - methan und die koordinationspolymere Verbindung μ - Dithio - tetrakisquecksilber - methan CHg_4S_2

Die Synthese von Tetrakismethylthioquecksilber - methan erfolgte u.a. in der Hoffnung, eine lösliche Verbindung zu erhalten, um damit Polarisationsmessungen als weitere Hilfe zur Interpretation der Schwingungsspektren (Abb.2.4.7. und 2.4.8.) zu erhalten. Die Substanz zeigte jedoch, wie auch alle anderen untersuchten Tetrakisquecksilber - methane, nicht die geringste Löslichkeit.

Bei der Zuordnung und Klassifizierung (Tab. 2.4.4.) der Schwingungen wurde wie unter 2.4.2.2.3. verfahren, als weitere Zuordnungshilfe dienten Bisalkylthioquecksilber - Verbindungen (135, 137) und Methylthio - methylquecksilber (70).

Tabelle 2.4.4: Wellenzahlen und Zuordnung für Tetrakismethylthio-
quecksilber - methan $C(HgSCH_3)_4$

IR	RAMAN	Zuordnung
2965 ss	2970 ss	$\nu_{as} CH_3$
2900 m	2910 s	$\nu_s CH_3$
2820 ss		$2 \delta_{as} CH_3$
1445 m	1420 ss, br	$\delta_{as} CH_3$
1390 m	1307 ss	$\delta_s CH_3$
950 m	910 ss, br	ρCH_3
665 m	605 s, br	$\nu S-C$
640 m	610 s, br	$\nu_3 CH_3(t_2)$
322 sst	325 sst	$\nu Hg-S$
	189 s	$\delta Hg-S-C$
	129 sst	$\nu_1 CH_3(a_1)$
110 m	119 s	$\delta C-Hg-S$
102 m		
68 m, sh	55 st	$\delta CH_3(e, t_2)$

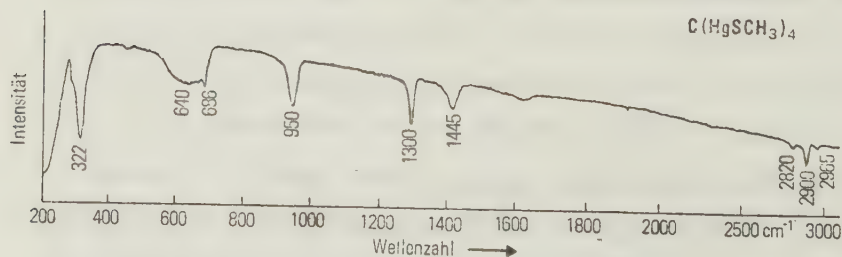


Abb.2.4.7: IR - Spektrum von Tetrakismethylthioquecksilber -
methan

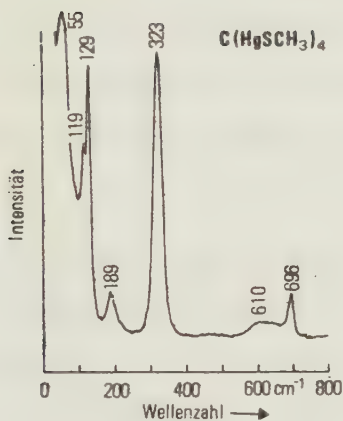


Abb.2.4.8: RAMAN - Spektrum von
Tetrakismethylthio-
quecksilber - methan
(Ausschnitt)

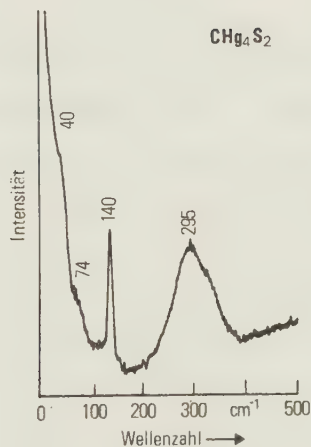


Abb.2.4.9: RAMAN - Spektrum von
 μ - Dithio - tetrakis-
quecksilber - methan

Tabelle 2.4.5: Wellenzahlen und Zuordnung für μ - Dithio -
tetrakisquecksilber - methan CHg_4S_2

IR	RAMAN	Zuordnung
630 m, br		$\nu_3 CHg_4(t_2)$
305 m, br	295 sst, br	$\nu Hg-S$
	140 sst	$\nu_1 CHg_4(a_1)$
108 m, br		$\delta C-Hg-S$
	74 sh	$\delta Hg-S-Hg$
	40 sh	$\delta CHg_4(e, t_2)$

Die symmetrische Valenzschwingung $\nu_1 \text{CHg}_4$ (Rasse a_1) tritt im RAMAN - Spektrum bei 129 cm^{-1} mit starker Intensität in der erwarteten Frequenzlage auf, auch Lage und Intensität der asymmetrischen Valenzschwingung $\nu_2 \text{CHg}_4$ (Rasse t_2) fügen sich gut in das Gesamtbild aller bisher untersuchten Tetrakisquecksilber - methane ein, ebenso die Lage der Tetraederdeformationen δCHg_4 .

Die Zuordnung der Deformationsschwingungen $\delta \text{Hg} - \text{S} - \text{C}$ (RAMAN: 189 cm^{-1}) und $\delta \text{C} - \text{Hg} - \text{S}$ (RAMAN: 119 cm^{-1} ; IR: 107 cm^{-1}) stützt sich auf die für Methylthio - methylquecksilber (70) und Dimethylthioquecksilber (137) gefundenen analogen Werte. Eindeutig und ohne Problem ist die Zuordnung der $\text{Hg} - \text{S} - \text{Valenzschwingung}$ (RAMAN: 323 cm^{-1} ; IR: 322 cm^{-1}), da auf diesem Gebiet ausreichend Literaturdaten zur Verfügung stehen (siehe 1.2. und 2.2.), ein besonderer Hinweis gilt jedoch der fast völligen Übereinstimmung mit $\nu \text{Hg} - \text{S}$ in Methylthio - methylquecksilber.

Die oberhalb 650 cm^{-1} auftretenden Schwingungsfrequenzen sind anhand von Literaturangaben ohne Probleme der $\text{S} - \text{CH}_3$ - Gruppe ($\nu \text{S} - \text{C}$; ρCH_3 ; δCH_3 ; νCH_3) zuzuordnen.

Verknüpft man die Baueinheit $\text{C}(\text{HgS})_4$ zu einer koordinationspolymeren Verbindung, so gelangt man zu $\infty [\text{CHg}_4\text{S}_{4/2}]$. Im Schwingungsspektrum (Tab. 2.4.5.; Abb. 2.4.9.) fällt die außerordentlich breite Bande im $\text{Hg} - \text{S} - \text{Valenzschwingungsbereich}$ auf, die Ursachen dürfen in folgenden Gründen zu suchen sein:

- Legt man die tetraedrische Baugruppe $\text{C}(\text{HgS})_4$ zugrunde, so sind a_1 und t_2 - Rassen zu erwarten, die relativ benachbart liegen oder zufällig entarten können.
- Für eine Gruppe $\text{Hg} - \text{S} - \text{Hg}$ (idealisiert C_{2v} - Symmetrie) ergeben sich Schwingungen der Rassen a_1 und b_2 (vgl. Bismethylqueck-

silber - sulfid), die bis zu 50 cm^{-1} von einander getrennt liegen können.

- c) Alle Schwingungen können aus strukturellen Gründen Aufspaltungen zeigen (Sitesymmetrie, Korrelationseffekte).
- d) Die Verbindung CHg_4S_2 kann aus Polymeren verschiedener Größe (ungeordneter Festkörper) bestehen, was Anlaß zu weiterer Verbreiterung der Hg - S - Schwingungsbande ist.

Demgegenüber tritt die symmetrische Tetraederschwingung als scharfe Linie bei 140 cm^{-1} im RAMAN - Effekt auf; die Gründe a, b und d, die bei $\nu_{\text{Hg-S}}$ zu einem Linienverbreitern führen, entfallen hier. Die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_3 \text{CHg}_4$ ist nur im IR - Spektrum bei 630 cm^{-1} zu beobachten. Tetraederdeformationen δCHg_4 sind im RAMAN - Spektrum als Schulter (40 cm^{-1}) erkennbar. Die Deformationsschwingungen $\delta \text{C-Hg-S}$ und $\delta \text{Hg-S-Hg}$ liegen in den aus Bismethylquecksilber - sulfid bekannten Schwingungsbereichen.

Eine Klassifizierung wird nur für Schwingungen der CHg_4 - Gruppe, nicht aber für Schwingungen, an denen die Hg - S - Hg - Gruppe beteiligt ist vorgenommen, da über die Gesamtsymmetrie keine Aussagen gemacht werden können.

2.4.3. Diskussion

Betrachtet man die erhaltenen schwingungsspektrometrischen Ergebnisse aller Tetrakisquecksilber - methan - Derivate im Vergleich, so erkennt man an der totalsymmetrischen Tetraederschwingung $\nu_1 \text{CHg}_4$ einen ausgeprägten Zusammenhang der Wellenzahl mit der Masse m_x des in 2. Sphäre an Quecksilber gebundenen Liganden X: mit zunehmender Masse m_x fällt die Wellenzahl ν_1 linear ab. Dieses Verhalten deu-

Tabelle 2.4.6: Kraftkonstanten f_{C-Hg} für einige Tetrakis-
quecksilber - methane im Vergleich zu f_{N-Hg}
im Tetrakismethylmercurio - ammonium - Kation

	ν_1/cm^{-1}	$(f + 3f')/Ncm^{-1}$	f/Ncm^{-1}
$C(HgCl)_4$	159	2,28	1,60
$C(HgCN)_4$	144,5	2,47	1,75
$C(HgN_3)_4$	137,5	2,25	1,56
$N(HgCH_3)_4^+$	141	2,53	1,76

tet auf eine mit der Masse m_x zunehmende Kopplung der gleich-
rassigen Komponenten von ν_{Hg-X} mit ν_1 (Rasse a_1) hin.

Die übrigen Tetraederschwingungen lassen einen so eindeutigen Trend
nicht erkennen: ν_3 ist in der Regel schwach und diffus; meist liegt
Nichtkoinzidenz von IR - und RAMAN - Frequenz vor. Die Zuordnung
von ν_2 und ν_4 (Tetraederdeformationen) ist aufgrund der Frequenzlage
und dem Auftreten weiterer Schwingungen in diesem Bereich
($\delta C - Hg - X$; Gitterschwingungen) mit gewisser Vorsicht zu
betrachten.

Aufschlussreich wären Kraftkonstanten f_{C-Hg} als Maß für die Bindungs-
stärke in der CH_3 - Gruppe. Eine vollständige Berechnung wurde
nicht durchgeführt, da zum einen die Lage von ν_2 und ν_4 nur un-
zureichend gesichert ist, zum anderen in einer einfachen Rechnung
die Kopplung von ν_1 und ν_{Hg-X} nicht erfaßt wird. Um zumindest
eine Abschätzung der zu erwartenden Werte vorzunehmen, wurden, mit
der Gleichung $\lambda_1 = (f + 3f')(m_{Hg})^{-1}$ (103) die Werte für $(f + 3f')$
berechnet (f = Kraftkonstante; f' = Wechselwirkungskonstante)
und zwar für die Fälle, in denen die Kopplung nicht ins

Gewicht fällt ($X = Cl, CN, N_3$). Setzt man $f' = 0,1 \cdot f$, so kann man plausible f - Werte abschätzen (Tab. 2.4.6.). Diese liegen im gleichen Bereich wie die f_{N-Hg} - Werte des Tetrakismethylmercurio - ammonium - Kations und betragen etwa die Hälfte der aus Organoquecksilberverbindungen bekannten f_{C-Hg} - Werte (85, 120, 178), was in einer Verlängerung und Schwächung der C - Hg - Bindung durch zunehmende sterische Wechselwirkung $Hg \dots Hg$ bei höherem Substitutionsgrad begründet ist.

Durch vorliegende Substanzen sind die Schwingungen der CHg_4 - Gruppierung und deren Abhängigkeit von an Quecksilber koordinierten Liganden in 2. Sphäre an einigen Beispielen aufgezeigt; es müssen jedoch weitere Anstrengungen unternommen werden, lösliche, strukturell einfach gebaute Verbindungen dieses Typs zu erhalten, um die gewonnenen Erkenntnisse abzusichern und zu erweitern.

3. EXPERIMENTELLES

3.1. Methylquecksilber - Verbindungen

3.1.1. Ausgangsverbindungen

3.1.1.1. Methylquecksilberjodid (146)

Zunächst wird Methylmagnesiumjodid aus 24g (0,98 mol) Magnesiumspänen, bedeckt mit 200 ml Äther, durch Zutropfen von 142g (1,00 mol) Methyljodid (gelöst in 200 ml Äther) dargestellt. Zu der Grignard-Verbindung werden unter Rühren 427g (0,943 mol) Quecksilber(II)-jodid gegeben. Anschließend wird 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 40 ml Wasser zu, destilliert den Äther ab und versetzt den Rückstand mit 200 ml Wasser. Die zurückbleibende Paste wird abgesaugt, mit 2% - iger Jodwasserstoffsäure aufgekocht und abschließend zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Smp. 141°C ; Ausbeute 178g (0,520 mol) = 53% d.Th. bezogen auf Mg.

3.1.1.2. Methylquecksilberbromid (146)

Die Darstellung ist analog der von Methylquecksilberjodid.

Eingesetzt: 24g (0,98 mol) Mg

100g (1,05 mol) CH_3Br

341g (0,950 mol) HgBr_2

Umkristallisation erfolgt hier aus Methanol.

Smp. 160°C ; Ausbeute 177g (0,600 mol) = 61% d.Th. bezogen auf Mg.

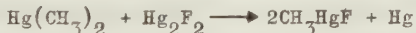
3.1.1.3. Methylquecksilberchlorid

Zu einer Lösung von 75,0g (0,277 mol) Quecksilber(II) - chlorid, 6,0g (0,11 mol) Ammoniumchlorid, 20g (0,40 mol) 40% - iger Fluorwasserstoffsäure und 60,0g (1,62 mol) NH_4F in 1 Liter Wasser tropft man langsam 41,0g (0,272 mol) Methyltrichlorsilan; dabei erwärmt sich die Reaktionslösung auf etwa 40°C. Man rührt noch 2 Std. bei Raumtemperatur, saugt ab und sublimiert (90°C/4 Torr).

Smp. 177°C; Ausbeute: 39g (0,15 mol) = 57% d.Th. bezogen auf HgCl_2 .

3.1.4. Methylquecksilberfluorid (131, 152)

In einem Schlenkrohr werden 5,40g (15,0 mmol) Dimethylquecksilber und 6,50g (15,0 mmol) Diquecksilber(I) - difluorid (hergestellt durch das bei KÜHLER (148) angegebenen Verfahren) unter Feuchtigkeitsausschluß vereinigt. Bei Raumtemperatur läuft die Reaktion



in etwa zwei Tagen ab. Aus dem grau gefärbten Reaktionsgemisch wird zunächst elementares Quecksilber abgezogen (25°C/0,1Torr) anschließend sublimiert man Methylquecksilberfluorid (80°C/0,1Torr) .

Sublimationspunkt bei Normaldruck: 200°C (DTA);

Ausbeute: 2,8g (12 mmol) = 40% d.Th. bezogen auf $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$.

3.1.1.5. Methylquecksilbercyanid (85)

10,0 mmol CH_3HgX (X = Cl: 2,51g; X = Br: 2,96g; X = J: 3,43g) und 1,34g (10,0 mmol) Silbercyanid werden 24 Stunden in 100 ml Äther gerührt. Nach Abfiltrieren kristallisiert Methylquecksilbercyanid bei isothermer Verdunstung in farblosen Kristallen aus.

Smp. 92°C (DTA); Ausbeute 1,55g (6,43 mmol) = 64,5% d.Th.

3.1.1.6. Lösungen der Methylquecksilbersalze



Die zur Darstellung von Methylmercurio - onium - Komplexen erforderlichen Methylquecksilberverbindungen CH_3HgY werden durch Metathese von äquimolaren Mengen CH_3HgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) und AgY ($\text{Y} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6$) in Äther oder Alkohol (Methanol, Äthanol, i - Propanol) dargestellt und nach Abfiltrieren des AgX in Lösung weiter umgesetzt.

3.1.1.7. Lösung von Methylquecksilber - tert. - butoxid

Zu einer Lösung von 3,00g (26,7 mmol) Kalium - tert. - butoxid in 150 ml i - Propanol werden 7,90g (26,7 mmol) Methylquecksilberbromid (oder die äquivalente Menge Chlorid bzw. Jodid) gegeben. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wird vom ausgefallenen Kaliumbromid abfiltriert und in Lösung weiter umgesetzt.

3.1.1.8. Chalkogenwasserstoffe SeH_2 und TeH_2 (149)

Selen- und Tellurwasserstoff werden durch Hydrolyse von Aluminiumselenid bzw. -tellurid (Darstellung: aluminothermisch aus den Elementen (149)) gewonnen. Man legt Al_2Ch_3 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) in einem Kolben vor, tropft frisch ausgekochtes Wasser zu und leitet das entstehende Gas im Stickstoffstrom direkt in die Reaktionslösung.

3.1.2. Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat

Ein Gemisch aus 10,0 mmol CH_3HgX ($\text{X} = \text{Cl}$: 2,51g; $\text{X} = \text{Br}$: 2,69g; $\text{X} = \text{J}$: 3,43g), 0,67g (5,0 mmol) Silbercyanid und 0,85g (5,0 mmol) Silbernitrat in 100 ml Äther wird bei Raumtemperatur 24 Std. gerührt. Ausgefallenes AgX wird abfiltriert, dann engt man das Lösungsvolumen vorsichtig ein, dabei entsteht farbloses Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat. Überraschenderweise läßt sich der Cyanonium - Komplex bei $90^\circ\text{C}/0,1$ Torr sublimieren.

Smp. 109°C (Zersetzung); Ausbeute: 1,20g (2,32 mmol) = 46,4% d.Th. bezogen auf CH_3HgX .

(Die Anwendung der extrakomplexen Anionen ClO_4^- , BF_4^- , SbF_6^- , führte zu keinem Erfolg.)

Analysenwerte (%):	C	H	N	Hg
berechnet :	6,95	1,18	5,39	77,4
gefunden :	7,02	1,17	5,49	75,8

3.1.3. Methylquecksilber - chalkogen - Verbindungen

3.1.3.1. Bismethylquecksilber - chalkogenide

3.1.3.1.1. Bismethylquecksilber - oxid (65)

Eine Lösung von 2,27g (9,75 mmol) Methylquecksilberhydroxid in 100 ml Methanol (hergestellt aus Methylquecksilberbromid und feuchtem, frischgefälltem Silberoxid) wird zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 ml trockenem Benzol aufgenommen und anschließend vollständig abdestilliert (Schlepperdestillation!); schließlich wird aus Benzol umkristallisiert.

3.1.3.1.2. Bismethylquecksilber - sulfid, - selenid und - tellurid

(66, 67, 71)

In eine Lösung von 10,0 mmol CH_3HgX ($\text{X} = \text{Cl}$: 2,51g; $\text{X} = \text{Br}$: 2,96g; $\text{X} = \text{J}$: 3,45g) in 50 ml Methanol wird Chalkogenwasserstoff mittels eines N_2 - Stroms eingeleitet. Es fällt augenblicklich ein voluminöser, weißer Niederschlag aus, der sich beim Selenid langsam braun, beim Tellurid schnell dunkel verfärbt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther kurz gewaschen und anschließend aus Benzol umkristallisiert. Im Falle der Tellurverbindung tritt bei der Umkristallisation stets beginnende Zersetzung (Schwarzfärbung) ein, so daß kein reines Produkt zu erhalten ist.

Smp.: $\text{S}(\text{HgCH}_3)_2$: 145°C (Zersetzung)

$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_2$: 130°C (Zersetzung)

Ausbeute: Sulfid 1,40g (3,04 mmol) = 60,8% d.Th. bezogen auf CH_3HgBr

Selenid: 0,82g (1,54 mmol) = 30,8% d.Th. bezogen auf CH_3HgBr

Tellurid: Rohausbeute: 1,15g (1,99 mmol) = 39,8% d.Th. bezogen auf CH_3HgBr .

Analysenwerte (%) für $\text{Se}(\text{HgCH}_3)_2$:	C	H	Hg	Se
berechnet :	4,72	1,19	78,5	15,5
gefunden :	4,65	1,43	76,2	14,0

3.1.3.2. Trimethylmercurio - chalkonium - Komplexe

3.1.3.2.1. Trimethylmercurio - oxonium - chlorat (VII) (65)

Zu einer Lösung von 2,39g (10,3 mmol) Methylquecksilberhydroxid in 100 ml Methanol (Herstellung wie unter 1.3.1.1. angegeben) werden 0,57g 60% - iger Chlorsäure (VII) (entspricht: 3,4 mmol HClO_4) ge-

geben. Nach Eindampfen zur Trockene wird der Rückstand aus Äthanol/
/Benzol umkristallisiert.

Smp.: 147°C (Zersetzung); Ausbeute 1,49g (1,95 mmol) = 57,3% d.Th.
bezogen auf CH_3HgOH .

3.1.3.2.2. Trimethylmercurio - sulfonium - nitrat und
- selenonium - nitrat (67, 71)

In eine Lösung von 10,0 mmol CH_3HgNO_3 in 50 ml Äther wird der ent-
sprechende Chalkogenwasserstoff mittels eines N_2 - Stroms ein-
geleitet. Es fällt sofort ein weißer voluminöser Niederschlag aus,
der mit fortschreitender Reaktionsdauer dunkler wird. Das Pro-
dukt wird abgesaugt, kurz mit Äther gewaschen und aus i - Pro-
panol umkristallisiert.

Smp.: $\text{S}(\text{HgCH}_3)_3\text{NO}_3$: 160°C (Zersetzung)

$\text{Se}(\text{HgCH}_3)_3\text{NO}_3$: 120°C (Zersetzung)

Ausbeute: Sulfonium: 1,56g (2,43 mmol) = 73,0% d.Th. bezogen auf
 CH_3HgNO_3 .

Selenonium: 1,20g (1,50 mmol) = 45,1% d.Th. bezogen auf
 CH_3HgNO_3 .

Analysenwerte (%) für $\text{Se}(\text{HgCH}_3)_3\text{NO}_3$:

	C	H	N	Hg	Se
berechnet:	4,58	1,17	1,78	76,5	10,0
gefunden:	4,74	1,14	1,58	74,9	8,9

3.1.3.5. Einfache Methylquecksilber - chalkogen - Verbindungen

3.1.3.3.1. Methylthio - methylquecksilber

In eine Lösung von 10,0 mmol CH_3Hg - tert. - butoxid in 100 ml i - Propanol wird Methylmercaptan eingeleitet. Beim Abkühlen auf etwa -15°C kristallisiert farbloses Methylthio - methylquecksilber aus, das unter Kühlung sehr schnell abgesaugt wird und bei -20°C aufbewahrt wird.

Smp. 20°C ; Ausbeute: 1,09g (4,15 mmol) = 41,5% d.Th. bezogen auf CH_3Hg - tert. - butoxid.

(Setzt man an Stelle von CH_3Hg - tert. butoxid/i - Propanol CH_3HgNO_3 /Methanol ein, so erhält man ebenfalls CH_3 - S - Hg - CH_3 .)

3.1.3.3.2. Methylmercurio - dimethyl - selenonium - nitrat

Zu einer ätherischen Lösung von 1,25 mmol CH_3HgNO_3 wird 0,55g (1,25 mmol) Dimethylselenid gegeben. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag, dieser wird abgesaugt und kurz mit eiskaltem Äther gewaschen.

Smp.: 98°C (Zersetzung); Ausbeute: 357mg (0,95 mmol) = 76% d.Th. bezogen auf CH_3HgNO_3 .

Analysenwerte (%):	C	H	N	Hg	Se
berechnet :	9,35	2,32	3,72	53,2	20,5
gefunden :	9,04	1,53	2,53	51,7	18,9

3.1.4. Analytik

3.1.4.1. Kohlenstoff -, Wasserstoff - und Stickstoffbestimmung

Die genannten Elemente wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse durchgeführt. Da es sich um quecksilberhaltige Substanzen handelt, wurden zusätzlich eine Falle mit Goldpulver eingeschaltet.

3.1.4.2. Quecksilberbestimmung

Etwa 50mg der zu analysierenden Substanz werden mittels 5ml Königswasser durch Kochen am Rückfluß aufgeschlossen. Man vertreibt überschüssige Salzsäure und bestimmt dann Quecksilber komplexometrisch (150). Hierzu neutralisiert man zunächst mit Natronlauge, versetzt dann mit 5ml 0,1 m Titriplex - III - Lösung; nach 5 min. gibt man eine Indikator - Puffertablette und 1 ml Ammoniaklösung zu und titriert den Überschuß an Titriplex - III mit 0,1 m Zinksulfatlösung zurück.

3.1.4.3. Selenbestimmung (151)

Die Substanz wird mit Königswasser aufgeschlossen, Salpetersäure mittels Salzsäure vertrieben, verdünnt und dann wird aus salzsaurer Lösung Quecksilber mit Dinatriumhydrogenphosphat(III) zur einwertigen Stufe reduziert und als Diquecksilber(I) - dichlorid gefällt. Anschließend wird im Filtrat Selen mittels Schwefeldioxid zum Element reduziert, durch Kochen in die graue Modifikation übergeführt und gravimetrisch bestimmt.

3.1.5. Trimethylquecksilber - phosphan

3.1.5.1. Darstellung

Zu einer Lösung von 160mg (1,00 mmol) Tris - trimethylsilyl - phosphan^(x) in 30 ml Benzol wird 704mg (7,60 mmol) Methylquecksilberfluorid, suspendiert in 20 ml Benzol, unter Rühren zugegeben. Die Lösung färbt sich zunächst gelb, dann fällt gelbes Trimethylquecksilber - phosphan aus. Es wird zwei Std. gerührt, dann abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Alle Versuche, die Verbindung durch Umkristallisieren (CHCl_3 ; CCl_4 ; CS_2 ; Benzol; Äther) weiter zu reinigen; scheiterten ebenso wie Sublimationsversuche. Es tritt jeweils Substanzzerersetzung unter Abscheidung von elementarem Quecksilber ein. Ausbeute: 427mg (0,63 mmol) = 63,0% d.Th. bezogen auf CH_3HgF .

Analysenwerte (%):	C	H	Hg	P
berechnet :	5,32	1,34	88,77	4,57
gefunden :	6,14	1,29	86,25	4,25

3.1.5.2. Analytik

50mg der Substanz werden in der PARR - Bombe mit Natriumperoxid und Äthylenglykol aufgeschlossen (152). Dabei wird Quecksilber zum Element reduziert, Phosphor zum Phosphat (V) oxidiert. Man kocht 30 Min. mit Wasserstoffperoxid, filtriert Quecksilber ab und bestimmt im Filtrat den Phosphorgehalt durch Ausfällung als MgNH_4PO_4 und anschließender indirekten Titration mit 0,1 n Titriplex - III - Lösung (150).

Das abfiltrierte Quecksilber wird zusammen mit dem Filter in Salpetersäure aufgelöst und anschließend wie unter 3.1.4.2. beschrieben

(x): Ich danke Herrn Dr. K.J. Geske für die Überlassung der Substanz.

komplexometrisch titriert.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff erfolgte wie unter 7.1.4.1. angegeben.

3.2. Tetrakisquecksilber - methan - Derivate

3.2.1. Ausgangsverbindungen

3.2.1.1. HOFMANNsche Base (156)

150 g (0,69 mol) gelbes Quecksilberoxid und 30g (0,53 mol) Kaliumhydroxid werden in 300 ml Äthanol unter kräftigem Rühren 2 - 3 Tage unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgefäß wird vor Lichteinwirkung geschützt. Es entstehen eine schmutzigbraune Verbindung (HOFMANNsche Base) und beträchtliche Mengen elementares Quecksilber. Zur Reinigung wird die Substanz nacheinander mit Wasser, verd. Natronlauge und verd. Salpetersäure (Weißfärbung) unter gelindem Erwärmen digeriert. Dieser Zyklus wird zweimal wiederholt; der letzte Behandlungsschritt erfolgt mit Natronlauge. So erhält man etwa 30g hellgelbe HOFMANNsche Base.

3.2.1.2. Tetrakisacetoxyquecksilber - methan bzw. Tetrakistri- fluoracetoxyquecksilber - methan (95,158)

2g HOFMANNsche Base werden in 40 ml 10% - iger Essigsäure gelöst. Man filtriert, falls erforderlich, engt die Lösung etwa auf die Hälfte ein und läßt dann isotherm verdunsten. Dabei scheiden sich etwa 0,5g farbloses Tetrakisacetoxyquecksilber - methan ab, das abgesaugt und getrocknet wird. (Tetrakistrifluoracetoxyquecksilber - methan wird analog aus Trifluoressigsäure dargestellt.)

3.2.2. Tetrakisquecksilber - methan - Verbindungen vom Typ



3.2.2.1. Tetrakishalogenoquecksilber - methan (Halogen = Cl, Br, J)

0,50g (48 mmol) Tetrakisacetoxyquecksilber - methan, gelöst in 50 ml verd. Essigsäure, wird mit einem Überschuß einer wäßrigen Lösung von NaX (X = Cl, Br, J) vereinigt. Dabei fällt sofort schwerlösliches Tetrakishalogenoquecksilber - methan (X = Cl, Br: weiß; X = J: gelb) aus. Man rührt etwa 2 Std. unter gelindem Erwärmen, saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser, Methanol und Äther nach und trocknet im Vakuum.

(Geht man von Tetrakisfluoracetoxy - methan aus, so setzt man dieses in methanolischer Lösung ein.)

3.2.2.2. Tetrakispseudohalogenoquecksilber - methan (Pseudohalogen = CN, N₃, SCN)

Die Darstellung erfolgt analog wie bei den Halogenverbindungen unter 3.2.2.1. angegeben. Alle entstandenen Verbindungen sind weiß. Tetrakisazidoquecksilber - methan fällt durch seine unerwartet hohe Stabilität auf (keine "Reaktion" bei Schlag; hält hohen Laser - Energien stand), erst beim Erhitzen in der Flamme erfolgte heftige Explosion.

3.2.2.3. Tetrakismethylthioquecksilber - methan

Man leitet in eine Lösung von 0,25g (24 mmol) Tetrakisacetoxyquecksilber - methan in verd. Essigsäure (bzw. 0,30g Tetrakistrifluoracetoxyquecksilber - methan in Methanol) Methylsulfid ein. Der

sofort ausfallende weiße Niederschlag wird wie unter 3.2.2.1. beschrieben weiterbehandelt.

3.2.2.4. μ - Dithio - tetrakisquecksilber - methan

Bei Reaktion von Schwefelwasserstoff (als Gas oder in situ aus Thioacetamid erzeugt) mit einer essigsäuren Lösung von 0,50g (48 mmol) Tetrakisacetoxysilber - methan fällt sofort gelbes CH_4S_2 aus. Man saugt ab, wäscht gründlich und trocknet im Vakuum.

Alle in 3.2.2.1. - 3.2.2.3. beschriebenen Substanzen zersetzen sich zwischen 350° und 400°C (DTA); die Ausbeuten liegen durchweg bei 90 - 95% d.Th. bezogen auf $\text{C}(\text{HgOCOCH}_3)_4$.

3.2.3. Analytik

Die Substanzen werden wie unter 3.1.5.2. beschrieben, in der PARR - Bombe mit Natriumperoxid und Äthylenglykol aufgeschlossen. Das zum Element reduzierte Quecksilber wird, wie unter 3.1.4.2. beschrieben, komplexometrisch titriert. Die Halogenbestimmung erfolgt argentometrisch (151); Schwefel wird nach der Methode von JÄRVINEN (179) bestimmt. Die Bestimmung von C, H, N erfolgt wie unter 3.1.4.1. angegeben.

Analysenergebnisse (%):

		C	Hg	H	N	Halogen	S
$\text{C}(\text{HgJ})_4$	berechnet	0,91	60,69	-	-	38,40	-
	gefunden	1,56	58,32	-	-	36,09	-
$\text{C}(\text{HgBr})_4$	berechnet	1,06	70,75	-	-	28,19	-
	gefunden	1,19	68,77	-	-	30,14	-

		C	Hg	H	N	Halogen	S
$C(HgCl)_4$	berechnet	1,26	83,91	-	-	14,83	-
	gefunden	1,22	83,12	-	-	13,97	-
$C(HgCN)_4$	berechnet	6,54	87,36	-	6,10	-	-
	gefunden	6,72	86,66	-	5,36	-	-
$C(HgN_3)_4$	berechnet	1,22	81,67	-	17,11	-	-
	gefunden	1,40	79,19	-	14,08	-	-
$C(HgSCN)_4$	berechnet	5,74	76,65	-	5,35	-	12,25
	gefunden	5,45	75,97	-	4,30	-	12,74
$C(HgSCH_3)_4$	berechnet	5,99	80,01	1,21	-	-	12,79
	gefunden	6,14	79,11	1,21	-	-	12,92
CHg_4S_2	berechnet	1,37	91,33	-	-	-	7,30
	gefunden	1,53	90,02	-	-	-	7,61

3.3. Meßverfahren

3.3.1. Infrarot - Spektren

Die IR - Spektren wurden mit Doppelstrahl - Gitterspektrometern der Fa. PERKIN - ELMER, Modelle 257 ($4000 - 625\text{ cm}^{-1}$) und 621 ($4000 - 200\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Spektren wurden an KBr - Preßlingen, Polyäthylen - Preßlingen und Nujol - bzw. Tripfen - Dispersionen registriert.

3.3.2. FIR - Spektren

Die FIR - Spektren wurden mit dem FOURIER - Spektrometer FIR - 50 der Fa. POLYTEC aufgenommen. Die Proben wurden als Polyäthylenpreßlinge vermessen.

3.3.3. Laser - RAMAN - Spektren

Die Messungen wurden an einem RAMAN - Spektrometer der Fa. CARY, Modell 82 durchgeführt. Die Probenanregung erfolgte mit Ionenlaser der Fa. SPECTRA - PHYSICS (Kr^+ - Laser, Modell 164; Ar^+ - Laser, Modell 165) Festkörper wurden in einer Glaskappillare von 1 mm Durchmesser, Lösungsspektren in den meisten Fällen unter Verwendung einer Mehrfach - Reflexions - Einrichtung vermessen.

3.3.4. Ultraviolett - Spektren

Die Spektren wurden am Spektralphotometer Beckmann DK 2A aufgenommen.

3.3.5. Protonenresonanz - Spektren

Die Spektren wurden an Geräten der Fa. JEOL (100 MHz - Gerät, Modell JNM - PS - 100; 60 MHz - Gerät, Modell C - 60 Hz) vermessen. Als Lösungsmittel wurden Kohlenstoffdisulfid, d_3 - Acetonitril, d_6 - Dimethylsulfoxid, d_4 - Methanol und schweres Wasser eingesetzt.

3.3.6. Massen - Spektren

Massen - Spektren wurden am Gerät VARIAN - Mat - CH5 - Massenspektrometer unter Verwendung einer Elektronenstoß - Ionenquelle und eines Sekundärelektronenvervielfachers aufgenommen.

3.3.7. Guinier - Aufnahmen

Die Guinier - Aufnahmen wurden mit einer Guinier - de - Wolff - II - Kamera der Fa. Nonius, Delft, mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ - Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) hergestellt.

An dieser Stelle möchte ich allen Mitarbeitern des Hauses, die mich bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben, herzlich danken.

Besonders erwähnen möchte ich folgende Damen und Herren, die eine Reihe von Messungen ausführten:

Frau L. SIMON (IR - Spektren), Herr Dipl.-Chem. G. PAJONK und Herr Dipl.-Chem. J. ZÜRBIG (FIR - Spektren), Herr Dipl.-Chem. K. D. SCHRÖTER (RAMAN - Spektren), Herr Dr. W. BEITELSCHMIDT und Herr Dipl.-Chem. A. SPIEGL (NMR - Spektren), Herr Dipl.-Chem. H. SCHÖSSNER (Massen - Spektren), Frau W. MISCHUNG und Herr L. BZIRSKY (C, H, N - Analysen), Herr H. LUDWIG (Guinier - Aufnahmen).

4. ZUSAMMENFASSUNG

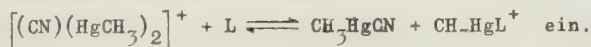
4.1. Versuche, die Systematik der Methylmercurio - onium - Komplexe auf Halogene und Pseudohalogene auszudehnen, waren teilweise erfolgreich: während alle Bemühungen Bismethylmercurio - jodonium - Komplexe zu erhalten, erfolglos blieben, gelang die Synthese von Bismethylmercurio - cyanonium - nitrat.

Aus Schwingungsspektren wird lineare Anordnung der Atome

C - Hg - C - N - Hg - C gefolgert:

- a) hypsochrome Frequenzverschiebung der CN - Valenzschwingung gegenüber Methylquecksilbercyanid weist auf eine CN - Brücke hin;
- b) an Schwingungen (asymmetrische Valenz - und symmetrische Deformationsschwingung) der Hg - C - N - Hg - Gruppierung wird Fast - Alternativverbot (Pseudosymmetrie $D_{\infty h}$) beobachtet.

Kraftkonstantenberechnungen erbringen für die Valenzkraftkonstante $f_{\text{Hg-CN}}$ einen geringeren Wert als in Methylquecksilbercyanid. Dies entspricht dem bei Methylmercurio - onium - Komplexen bekannten Verhalten. In Lösung stellt sich das Gleichgewicht



Im RAMAN - Spektrum sind alle im Gleichgewicht stehenden Spezies nachweisbar, demgegenüber können im ^1H - NMR - Spektrum nur die Komplexbruchstücke nachgewiesen werden. Daraus folgt, daß der Komplex eine im Vergleich zur NMR - Zeitskala kurze Lebensdauer besitzen muß.

Die Komplexbruchstücke CH_3HgCN und CH_3HgL^+ vollziehen einen Ligandenaustausch: $\text{CH}_3\text{Hg}^* - \text{CN} + \text{CH}_3\text{Hg} - \text{L}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Hg} - \text{CN} + \text{CH}_3\text{Hg}^* - \text{L}^+$, der NMR - spektrometrisch nachgewiesen wird. Die Koaleszenztempera-

fur liegt bei 74°C.

4.2. Im System Methylquecksilber / Chalkogen wurden Verbindungen mit den zentralen Baugruppen CHHg_3 , CHHg_2 und CHHg z.T. neu dargestellt, schwingungs- und ^1H -NMR-spektrometrisch untersucht und der Versuch unternommen, systematische Zusammenhänge aufzuzeigen.

4.2.1. Aus Schwingungsspektren und Kraftkonstantenberechnungen sind zu erkennen:

(1.) Die Schwingungsfrequenzen der Methylquecksilbergruppe ($\nu_{\text{Hg}-\text{C}}$; ρ_{CH_3} ; δ_{CH_3}) zeigen

- a) in kationischen Verbindungen höhere Werte als in Neutralkomplexen;
- b) bathochrome Verschiebung mit sinkender Elektronegativität des Chalkogens;
- c) Absinken der Wellenzahlen bei Erhöhung der Methylquecksilbersubstitution am Chalkogen (Beispiel: $\text{Se}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)^+$ - $\text{Se}(\text{HgCH}_3)_3^+$: $\nu_{\text{Hg}-\text{C}}$: 534 cm^{-1} - 512 und 528 cm^{-1} ; ρ_{CH_3} : 797 cm^{-1} - 770 cm^{-1} ; δ_{CH_3} : 1181 cm^{-1} - 1156 und 1159 cm^{-1})

(2.) Die Valenzkraftkonstanten $f_{\text{Ch-Hg}}$ zeigen folgende Systematik:

- a) Abnahme beim Übergang von den Bismethylquecksilber - chalkogeniden zu entsprechenden Trismethylmercurio - onium - Komplexen;
- b) Abnahme mit steigender Größe des Chalkogens innerhalb der homologen Reihen der Bismethylquecksilber - chalkogenide und Trismethylmercurio - chalkonium - Komplexe.

(3.) Es wird der Versuch unternommen, den Gang der Valenzkraftkonstanten $f_{\text{Ch-Hg}}$ mit dem HSAB - Prinzip zu verknüpfen.

- (4.) Die Ch - Hg - Schwingungsfrequenzen in Verbindungen mit der Ch - Hg - Baugruppe sind von Ladung und Substitution am Chalkogen abhängig.

4.2.2. Aus ^1H - NMR - Spektren gewinnt man folgende Ergebnisse:

- (1.) Die chemische Verschiebung τ der Protonen der Hg - CH_3 - Gruppe

a) liegt für Kationen bei tieferem Feld als für Neutramoleküle;

b) verschiebt sich mit steigender Methylmercurierung zu höheren Feldern.

- (2.) Die Kopplungskonstante $^2J(^{199}\text{Hg} - ^1\text{H})$

a) ist bei Kationen erheblich größer als bei Neutramolekülen (Differenz etwa 50 Hz);

b) sinkt mit fallender Elektronegativität des Chalkogens;

c) sinkt mit zunehmender Methylmercurierung.

- (3.) Die chemische Verschiebung τ der Protonen von $\text{Ch}(\text{CH}_3)_n$ - Gruppen ($n = 1, 2$) verschiebt sich beim Übergang von Dimethylchalkogenid zu den entsprechenden neutralen oder kationischen Verbindungen zu tieferem Feld.

- (4.) Die $^2J(^{77}\text{Se} - ^1\text{H})$ - Kopplungskonstante in $[\text{Se}(\text{CH}_3)_2(\text{HgCH}_3)]^+$ ist kleiner als in $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$.

- (5.) Fernkopplung über mehr als drei Bindungen konnte nicht beobachtet werden.

4.3. Die Synthese von Trismethylquecksilber - phosphan gelang durch Umsetzung von Tris - trimethylsilyl - phosphan mit Methylquecksilberfluorid.

Die Diskussion des Schwingungsspektrums von Trismethylquecksilber - phosphan erfolgt im engen Vergleich zum isoelektronischen Trisme-

thylmercurio - sulfonium - Kation. Ein systematischer Gang der Schwingungsfrequenzen innerhalb der Trismethylquecksilber - pniktane ($Pn = N, P, As$) wird aufgezeigt, ein Vergleich zu den Onium - Komplexen vorgenommen.

Valenzkraftkonstanten f_{P-Hg} werden abgeschätzt und in Beziehung zu strukturell verwandten Verbindungen gesetzt.

4.4. Auf dem Gebiet der vollständig mercurierten Methanderivate wurde eine Reihe von Verbindungen des Typs $C(HgX)_4$ ($X = Cl, Br, J, CN, N_3, SCN, SCH_3, (12)S$) dargestellt und schwingungsspektrometrisch untersucht.

Von besonderem Interesse sind die Schwingungen des CHg_4 - Tetraeders: Die symmetrische Valenzschwingung ν_1 liegt im Bereich zwischen 93 cm^{-1} ($X = J$) und $144,5\text{ cm}^{-1}$ ($X = CN$) (RAMAN); die asymmetrische Valenzschwingung ν_3 tritt zwischen 600 und 700 cm^{-1} auf (IR, RAMAN). Die Tetraederdeformationsschwingungen (ν_2 und ν_4) liegen zwischen 40 cm^{-1} und 80 cm^{-1} .

Der Einfluß von X auf die CHg_4 - Schwingungen (besonders ν_1) wird diskutiert. Bei $X = Br, J$ wird FERMI - Resonanz beobachtet, sowohl zwischen $2\ \nu_1\ CHg_4(a_1)$ und $\nu_{Hg-X}(a_1)$ als auch zwischen $(\nu_1 + \nu_4)\ CHg_4(t_2)$ und $\nu_{Hg-X}(t_2)$.

An einigen Beispielen werden Valenzkraftkonstanten f_{C-Hg} abgeschätzt und mit f_{N-Hg} im Tetrakismethylmercurio - ammonium - Kation verglichen.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- 1.) G. Bergerhoff, Angew. Chem. 76 (1964), 697.
- 2.) D. Breitingner, Habilitationsschrift, Universität Erlangen/
Nürnberg (1969).
- 3.) K. H. Lieser, J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964), 1571.
- 4.) K. B. Yatsimirskii, Ber. Akad. Wiss. UdSSR N. S. 77 (1951), 819.
- 5.) R. G. Pearson, J. Amer. Soc. 85 (1963), 3533.
- 6.) R. G. Pearson, J. Chem. Educ. 45 (1969), 581, 643.
- 7.) S. Ahrland, Structure and Bonding 1 (1966), 207.
- 8.) S. Ahrland, J. Chatt und N. R. Davies, Quart. Reviews (London)
12 (1958), 265.
- 9.) D. Grdenic, Quart. Reviews (London) 19 (1965), 303.
- 10.) D. Breitingner und K. Brodersen, Angew. Chem. 82 (1970), 379.
- 11.) K. Brodersen, Habilitationsschrift, Universität Tübingen (1957).
- 12.) K. J. Geske, Dissertation, Universität Erlangen/Nürnberg (1974).
- 13.) L. E. Orgel, J. Chem. Soc. (London) (1958), 4186.
- 14.) J. D. Dunitz und L. E. Orgel, Advances Inorg. Chem. Radiochem.
2 (1960), 34.
- 15.) R. S. Nyholm, Proc. Chem. Soc. (London) (1961), 273.
- 16.) A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem. 17 (1961), 215.
- 17.) H. Morse, Z. physik. Chem. 41 (1902), 709.
- 18.) E. Hayek, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1955), 382.
- 19.) K. Köhler, Dissertation, Universität Erlangen/Nürnberg (1973).
- 20.) D. Breitingner und K. Köhler, Inorg. Nucl. Chem. Letters
8 (1972), 957.
- 21.) K. Köhler, D. Breitingner und G. Thiele, Angew. Chem.
86 (1974), 865; Angew. Chem. intern. Ed. 13 (1974), 821.

- 22.) D. Breitingner und H. Leuchtenstern, Z. Naturforsch.
29b (1974), 806.
- 23.) H. Sieber, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen/Nürnberg (1973).
- 24.) C. D. West, Z. Kristallogr. 90 (1935), 555.
- 25.) R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 1 (1963), 159,
2nd Ed.
- 26.) R. J. Gillespie, R. Hulme und D. A. Humphreys, J. Chem. Soc.
A (1971), 3574.
- 27.) C. Mahon und D. Britton, Inorg. Chem. 10 (1971), 2331.
- 28.) C. Mahon und D. Britton, Inorg. Chem. 10 (1971), 586.
- 29.) R. P. J. Cooney und J. R. Hall, J. Inorg. Nucl. Chem.
34 (1972), 1519.
- 30.) R. P. J. Cooney und J. R. Hall, J. Inorg. Nucl. Chem. Letters
7 (1971), 1017.
- 31.) E. Wolf, Dissertation, Universität Erlangen/Nürnberg (1969).
- 32.) D. Breitingner und E. Wolf, Naturwissenschaften 57 (1970), 89.
- 33.) S. Nagorsen, S. Lyng, A. Weiss und A. Weiss, Angew. Chem.
74 (1962), 119.
- 34.) K. Aurivillius und B. Malmros, Acta Chem. Scand. 15 (1961), 1933.
- 35.) H. Puff, G. Lorbacher und D. Heine, Naturwissenschaften
56 (1969), 461.
- 36.) G. Bergerhoff und J. Paeslack, Z. Kristallogr. 126 (1968), 112.
- 37.) H. Puff, Angew. Chem. 75 (1963), 681.
- 38.) W. D. Förster, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen/
Nürnberg (1972).
- 39.) H. Puff und R. Kohlschmidt, Naturwissenschaften 49 (1962), 299.
- 40.) H. Puff und J. Küster, Naturwissenschaften 49 (1962), 464.
- 41.) H. Puff, D. Heine und G. Lieck, Naturwissenschaften 55 (1968), 298.

- 42.) K. Köhler und D. Breitingner, Naturwissenschaften 61 (1974), 684.
- 43.) A. Weiss, S. Lyng und A. Weiss, Z. Naturforsch. 15b (1960), 678.
- 44.) G. Björnlund, Acta Chem. Scand. 25 (1971), 1645.
- 45.) B. Ribar, B. Matkovic, M. Sljukic und F. Gabela,
Z. Kristallogr. 134 (1971), 311.
- 46.) K. Kulicke, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen/Nürnberg (1975).
- 47.) H. Leuchtenstern, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen/
Nürnberg (1974).
- 48.) H. Puff, Angew. Chem. 74 (1962), 659, 667.
- 49.) H. Puff und H. Cotta, Naturwissenschaften 51 (1964), 535.
- 50.) H. Puff und H. Cotta, Z. anorg. allg. Chem. 343 (1966), 225.
- 51.) J. H. R. Clarke und L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc.
61 (1965), 207.
- 52.) S. Scavnicar, Z. Kristallogr. 118 (1963), 248.
- 53.) A. Weiss und G. Hoffmann, Z. Naturforsch. 15b (1960), 679.
- 54.) A. Weiss, G. Nagorsen und A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem.
274 (1953), 151.
- 55.) S. Scavnicar und D. Grdenic, Acta Crystallogr. 8 (1955), 275.
- 56.) K. Aurivillius, Arkiv. Kemi 22 (1964), 517, 537.
- 57.) K. Köhler, D. Breitingner und G. Thiele, Angew. Chem.
86 (1974), 589; Angew. Chem. intern. Ed. 13 (1974), 545.
- 57.a.) K. Köhler, G. Thiele und D. Breitingner, Z. anorg. allg. Chem.
418 (1975), 79.
- 58.) W. Morell und D. Breitingner, J. Organometal. Chem.
71 (1974), C43.
- 59.) D. Grdenic und F. Zado, Croat. Chem. Acta 29 (1957), 425.
- 60.) D. Grdenic und B. Markusic, J. Chem. Soc. (London) (1958), 2434.
- 61.) D. Grdenic und F. Zado, J. Chem. Soc. (London) (1962), 521.

- 62.) J. H. R. Clarke und L. A. Woodward, Spectrochim. Acta 23A (1967), 2077.
- 63.) J. H. S. Green, Spectrochim. Acta 24A (1968), 863.
- 64.) W. Thiel, F. Weller, J. Lorberth und K. Dehnicke,
Z. anorg. allg. Chem. 381 (1971), 57.
- 65.) W. Beitelschmidt, Dissertation, Universität Erlangen/
Nürnberg (1972).
- 66.) M. Dadić und D. Grdenić, Croat. Chem. Acta 32 (1960), 39.
- 67.) W. Morell, Diplomarbeit, Universität Erlangen/Nürnberg (1972).
- 68.) P. L. Goggin und L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc.
58 (1962), 1495.
- 69.) P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, S. R. Haddock und J. G. Eary,
J. Chem. Soc. Dalton (1972), 647.
- 70.) R. A. Nyquist und J. R. Mann, Spectrochim. Acta 28A (1972), 511.
- 71.) D. Breitingner und W. Morell, Inorg. Nucl. Chem. Letters
10 (1974), 409.
- 72.) M. Kesler und D. Grdenić, Referate des XVII. IUPAC - Kongresses,
München (1959), S. 19.
- 73.) D. Breitingner und N. Q. Dao, J. Organometal. Chem. 15 (1968), P21.
- 74.) N. Q. Dao und D. Breitingner, Spectrochim. Acta 27A (1971), 905.
- 75.) W. Beitelschmidt, Diplomarbeit, Universität Erlangen/
Nürnberg (1969).
- 76.) S. Kauer, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen/Nürnberg (1970).
- 77.) G. Beringer, unveröffentlicht.
- 78.) K. J. Geske, Diplomarbeit, Universität Erlangen/Nürnberg (1971).
- 79.) D. Breitingner, K. J. Geske und W. Beitelschmidt,
Angew. Chem. 83 (1971), 577.
- 80.) G. E. Coates und A. Lauder, J. Chem. Soc. (London) (1965), 1857.

- 81.) R. J. Cross, A. Lauder und G. E. Goggin, Chem. and Ind.
40 (1962), 1013.
- 82.) G. P. Arnold, Dissertation, Universität Erlangen/Nürnberg (1973).
- 83.) D. Breitingner und G. P. Arnold, Inorg. Nucl. Chem. Letters
10 (1974), 517.
- 84.) G. Schwarzenbach und M. Schellenberg, Helv. Chim. Acta
48 (1965), 28.
- 85.) P. L. Goggin und L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc.
62 (1966), 1423.
- 86.) R. Barbieri, G. Faraglia, M. Giustiniani und L. Roncucci,
J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964), 203.
- 87.) R. Barbieri und J. Bjerrum, Acta Chem. Scand. 19 (1965), 469.
- 88.) U. Groatto und R. Barbieri, Ric. sci. 35 (1965), 441.
- 89.) G. Rizzardi, R. Pietropaolo und R. Barbieri, Gazz. chim. ital.
96 (1966), 1371.
- 90.) G. Plazzogna, P. Zanella und L. Doretti, J. Organometal. Chem.
29 (1971), 169.
- 91.) T. D. Waugh, H. F. Walton und J. A. Laswick, J. Phys. Chem.
59 (1955), 395.
- 92.) J. H. R. Clarke und L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc.
64 (1968), 1041.
- 93.) G. Klopman, J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968), 223.
- 94.) D. S. Matteson, J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970), 231.
- 95.) D. Grdenic, B. Kamenar, B. Korpar - Colig, M. Sikirica und
G. Jovanovski, J. C. S. Chem. Comm. (1974), 646.
- 96.) J. Lörberth und F. Weller, J. Organometal. Chem.
32 (1971), 145.

- 97.) F. Weller und K. Dehnicke, J. Organometal. Chem. 76 (1972), 23.
- 98.) K. Dehnicke und I. L. Wilson, J. Chem. Soc. Dalton (1973), 1428.
- 99.) R. Ehrlich und A. R. Young, J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966), 1974.
- 100.) L. E. Coates und R. N. Mukherjee, J. Chem. Soc. (London) (1963), 229.
- 101.) R. F. Phillips und H. M. Powell, Proc. Roy. Soc. A 175 (1939), 147.
- 102.) W. Strohmeier und F. Gernert, Chem. Ber. 95 (1961), 1420.
- 103.) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer - Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, (1966).
- 104.) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, New York - London, 2. Auflage, (1970).
- 105.) R. A. Penneman und L. H. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem. 20 (1961), 19.
- 106.) D. A. Dows, A. Haim und W. K. Wilmarth, J. Inorg. Nucl. Chem. 21 (1961), 35.
- 107.) R. A. Penneman und L. A. Jones, J. chem. Phys. 28 (1958), 169.
- 108.) D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 84 (1962), 4610.
- 109.) D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 85 (1963), 1405.
- 110.) D. F. Shriver, S. A. Shriver und S. E. Anderson, Inorg. Chem. 4 (1965), 725.
- 111.) K. K. Joshi, O. S. Mills, P. L. Pauson, B. W. Shaw und W. H. Stubbs, J. C. S. Chem. Comm. (1965), 181.
- 112.) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules,

- van Nostrand, Princeton, (1945), S. 188 f.
- 113.) L. A. Woodward und H. E. Owen, J. Chem. Soc. (London) (1959), 1055.
- 114.) E. Fluck, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer - Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, (1963), S. 10.
- 115.) C. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, (1965), B 73.
- 116.) R. B. Simpson, J. Chem. Phys. 46 (1967), 4775.
- 117.) J. V. Hatton, W. G. Schneider und W. Siebrand, J. Chem. Phys. 39 (1963), 1330.
- 118.) R. Scheffold, Helv. Chim. Acta, 52 (1969), 56.
- 119.) O. A. Reutov, I. P. Beletskaya, Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds, North - Holland Publishing Company, Amsterdam, (1968).
- 120.) J. R. Hall und J. C. Mills, J. Organometal. Chem. 6 (1966), 445.
- 121.) J. C. Mills und C. H. L. Kennard, J. C. S. Chem. Comm. (1967), 834.
- 122.) J. C. Mills, H. S. Preston und C. H. L. Kennard, J. Organometal. Chem. 14 (1968), 33.
- 123.) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, (1967).
- 124.) K. H. Slotta und K. R. Jacobi, J. prakt. Chem. 120 (1929), 249.
- 125.) C. S. Marvel und V. L. Gould, J. Amer. Chem. Soc. 44 (1922), 157.
- 126.) C. I. Enklaar, Rec. Trav. Chim. 42 (1923), 1000.
- 127.) D. Grdenic und F. Zado, J. Chem. Soc. (London) (1968), 2380.
- 128.) A. Bloodworth, J. Organometal. Chem. 25 (1970), 27.

- 129.) W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie,
Steinkopf - Verlag, Darmstadt (1962).
- 170.) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag
Chemie, Weinheim/Bergstraße, (1964).
- 171.) D. Breiting, A. Zober und M. Neubauer, J. Organometal. Chem.
30 (1971), C49.
- 152.) A. Zober, Dissertation, Universität Erlangen/Nürnberg (1972).
- 153.) D. M. Adams, Metal Ligand and Related Vibrations,
Arnold Ltd., London, (1967).
- 154.) J. R. Ferraro, Low Frequency Vibrations of Inorganic and
Coordination Compounds, Plenum Press, New York, (1971).
- 155.) A. J. Downs, E. A. V. Ebsworth und H. J. Emeleus,
J. Chem. Soc. (London) (1961), 3187; (1962), 1254.
- 156.) J. Zürbig, Diplomarbeit, Universität Erlangen/Nürnberg (1973).
- 157.) P. Biscarini, L. Fusina und G. Nivellini,
J. Chem. Soc. Dalton (1974), 2140.
- 158.) H. Schmidbaur und K. H. Rätthlein, Chem. Ber. 106 (1973), 2491.
- 159.) J. R. Allkins und P. J. Hendra, Spectrochim. Acta
22 (1966), 2075.
- 140.) A. M. Mood und F. A. Graybill, Introduction to the Theory
of Statistics, Mc Graw - Hill, New York, (1963), S. 69.
- 141.) M. D. Rausch und J. R. Wazer, Inorg. Chem. 3 (1964), 761.
- 142.) P. R. Wells und W. Kitching, Tetrahedron Letters 23 (1963), 1531.
- 143.) H. Günther, NMR - Spektroskopie, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart, (1973).
- 144.) M. Schmidt und H. D. Block, Chem. Ber. 103 (1970), 3705.
- 145.) R. E. Dessy, T. J. Flautt, H. H. Jaffe und G. F. Reynolds,
J. Chem. Phys. 30 (1959), 1922.

- 146.) L. G. Makarova und A. N. Nesmeyanov, The Organic Compounds of Mercury, North - Holland Publishing Co., Amsterdam, (1967).
- 147.) R. Müller und C. Dathe, Chem. Ber. 98 (1965), 235.
- 148.) K. Köhler, Diplomarbeit, Universität Erlangen/Nürnberg (1970).
- 149.) G. Brauer, Handbuch der präparativen und anorganischen Chemie, F. Enke - Verlag, Stuttgart, (1960).
- 150.) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex III, Firmenschrift der Fa. Merck, Darmstadt.
- 151.) G. O. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, S. Hirzel - Verlag, Leipzig, (1967).
- 152.) Houben - Weyl, Methoden der organischen Chemie, Herausgeber: E. Müller, Verlag Georg Thieme, Stuttgart, (1953), Band II, S. 43.
- 153.) K. A. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 31 (1898), 1904.
- 154.) K. A. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 32 (1899), 870.
- 155.) K. A. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 33 (1900), 1328.
- 156.) A. Weiss und A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 282 (1955), 324.
- 157.) E. Sebe, S. Kitamura, K. Hayakawa und K. Sumino, J. Chinese Chem. Soc. (Taiwan) 18 (1971), 65.
- 158.) D. Grdenic, Privatmitteilung, (1975).
- 159.) J. W. Grimm, K. C. Röber, G. Oehme, J. Alm, H. Mennenga und H. Pracejus, J. prakt. Chem. 316 (1974), 557.
- 160.) E. P. Blanchard Jr., D. C. Blomstrom und H. E. Simmons, J. Organometal. Chem. 3 (1965), 97.
- 161.) J. T. Gresham, U. S. Patent 3496202 (1970), referiert in C. A. 72 (1970), 100893y.
- 162.) R. L. Merker, M. J. Scott, J. Organometal. Chem. 4 (1965), 98.

- 165.) S. L. Liu, J. Chinese Chem. Soc. (Taiwan), 11 (1964), 167.
164.) Z. Meic und M. Randic, Trans. Faraday Soc. 62 (1966), 1425.
163.) Z. Meic und M. Randic, J. C. S. Chem. Comm. (1968), 1608.
166.) Z. Meic, Croat. Chem. Acta 41 (1969), 179.
167.) K. Dehnicke und D. Seybold, J. Organometal. Chem.
11 (1968), 227.
168.) R. P. J. Cooney und J. R. Hall, Austr. J. Chem.
22 (1969), 2117.
169.) A. F. Shihada und K. Dehnicke, J. Organometal. Chem.
26 (1971), 157.
170.) D. Seybold und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem.
361 (1968), 277.
171.) K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 409 (1974), 311.
172.) K. Dehnicke, J. Organometal. Chem. 9 (1967), 11.
173.) A. J. Tramer, J. Chim. Phys. 59 (1962), 232.
174.) L. A. Woodward, Spectrochim. Acta 19 (1963), 1963.
175.) J. Mink und L. Nemes, J. Organometal. Chem. 28 (1971), C39.
176.) J. Mink und B. Gellai, J. Organometal. Chem. 66 (1974), 1.
177.) K. Dehnicke, Angew. Chem. 79 (1967), 253.
178.) H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 17 (1949), 128.
179.) K. K. Järvinen, Z. analyt. Chem. 72 (1927), 84, 89.
180.) D. L. Rabenstein, M. T. Fairhurst, J. Amer. Chem. Soc.
97 (1975), 2086.
181.) D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und
L. E. Sutton, J. Chem. Soc. (London) (1954), 332.
182.) H. R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen
Chemie, Verlag Sauerländer - Diesterweg, Salle;
Aarau - Frankfurt/Main, 4. Auflage, (1973).

LEBENS LAUF

Wilfred Morell,

geboren am 1. 1. 1946 in Creußen / Kreis Bayreuth;

Sohn des Bauingenieurs Karl Morell und seiner Ehefrau

Johanna Morell, geb. Himsel.

Verheiratet seit 13. 9. 1974 mit Christel Morell, geb. Hini.

Geburt des 1. Kindes, Daniel, am 26. 2. 1975.

Schulbildung:

1952 - 1956 Grundschule in Erlangen

1956 - 1966 Gymnasium in Erlangen

19. 7. 1966 Reifezeugnis

Studium an der Universität Erlangen / Nürnberg:

WS 1966 / 67 Mineralogie

ab SS 1967 Chemie

30. 7. 1969 Diplom - Chemiker - Vorexamen

2. 11. 1972 Diplom - Chemiker - Hauptexamen (einschließlich
Diplom - Arbeit)

Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen / Nürnberg:

1. 1. 1972 - studentische bzw. wissenschaftliche

31. 8. 1973 Hilfskraft

ab 1. 9. 1973 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen -
schaftlichen Assistenten.

